PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 16 — 15. August 1928 — Redaktionsschluß für Nr. 18 am 10. September 1928. — 29. Jahrgang

INHALT:

Bericht über die anläßlich der Leipziger Universitätswoche (18. bis 23. Juni 1928) gehaltenen Vorträge: Quantentheorie und Chemie. Von H. Falkenhagen.

W. Kossel, Die Molekularkräfte beim Kristallwachstum. S. 553.

C. N. Hinshelwood, Probleme der Energieübertragung in der chemischen Reaktionskinetik. S. 556.

F. London, Quantentheorie und chemische Bindung. S. 558.

P. A. M. Dirac, Über die Quantentheorie des Elektrons. S. 561.

A. Eucken, Wärmeleitfähigkeit von Nichtmetallen und Metallen. S. 563.

Originalmitteilungen:

K. Glitscher, Bemerkungen zu dem Aufsatz, des Herrn O. Martienssen „Eine neue Methode zur Dämpfung der Schwingungen eines Kreiselkompasses". S. 566.

G. Joos, Zur Frage der starken Elektrolyte und der Spannungsabhängigkeit der Leitfähigkeit. S. 570.

R. Brunetti, Polychroismus und Orientierung der Ionen in den Kristallen der seltenen Erden. S. 571.

N. Gerasimov, Über die freie Weglänge des Moleküls und den Koeffizienten der inneren Reibung in fluiden Stoffen. S. 575.

W. W. Sleator, Der Hall-Effekt in der Versuchs-Anordnung von Corbino. S. 584.

Besprechungen:

F. Auerbach und W. Hort, Handbuch der physikalischen und technischen Mechanik. I, 1; III. S. 585.

F. Auerbach und W. Hort, Handbuch der physikalischen und technischen Mechanik. V, 1. S. 587.

M. Planck, Einführung in die theoretische Physik. IV. S. 587.

Handbuch der Physik. Von H. Geiger und K. Scheel. Bd. 22. 24. S. 588.

H. Beggerow, Die Erkenntnis der Wirklichkeiten. S. 589.

Handbuch der Astrophysik. Band VI. S. 590.

H. Reichenbach, Philosophie der Raum-Zeit-Lehre. S. 590.

E. König, Elastizität und Festigkeitslehre. S. 591.

S. W. Rösch, Über Reflexphotographie. S. 592.

Personalien. S. 592.

BERICHT ÜBER DIE ANLÄSSLICH DER LEIPZIGER UNIVERSITÄTSWOCHE (18.—23. JUNI 1928) GEHALTENEN VORTRÄGE: QUANTENTHEORIE UND CHEMIE.

Von H. Falkenhagen[1]).

W. Kossel, Die Molekularkräfte beim Kristallwachstum.

Die regelmäßige äußere Gestalt der Kristalle hat zuerst die Aufmerksamkeit auf die Eigenart dieser Körper gelenkt; an der äußeren Gestalt sind zunächst die wichtigsten Begriffe der Kristalltheorie entwickelt worden. Nachdem wir heute über die Anordnung der Atome im Kristall vermöge der Röntgenstrahlen weitgehend Aufschluß erhalten haben, liegt die Annahme nahe, es werde möglich sein, das Auftreten ebener Grenzflächen und die Regelmäßigkeiten des Wachstums aus der Kenntnis des Gitters zu verstehen. Indes zeigt sich diese Aufgabe als sehr verwickelt. Der Redner gab, nach einer historischen Einleitung, die Grundlinien einer molekulartheoretischen Auffassung des Wachstums wieder, die bereits kurz (Gött. Nachr. 1927, S. 135) mitgeteilt worden ist. Dazu muß man voraussetzen, daß das Wachstum äußerst langsam vor sich geht. Es gibt erst sehr wenig Material, das dem genügt. Johnsen und Spangenberg sowie ihren Schülern ist es gelungen, Kristalle außerordentlich langsam wachsen zu lassen (um etwa einige μ pro Tag). Es herrscht dann ständig nahezu Gleichgewicht des Kristalls mit der Lösung. Die bei Steinsalz leicht auftretenden selbständigen Keime, die sich auf den Kristallflächen auflagern können, können nicht mehr auftreten. (Versuche von Neuhaus und Günther.) Besonders brauchbar sind Versuche, bei denen alle Flächenarten freigelegt sind: es wird eine Kugel von dem zu untersuchenden Kristall gedreht und nun das Anwachsen verfolgt. Günther wählte Kalium-Chrom-Alaun; man erkennt sehr schön die allmähliche Ausbildung der Oktaederflächen, der Würfel- und Rhombendodekaederflächen. Am stärksten treten schließlich die Oktaederflächen hervor. Neuhaus führte solche Kugelwachstumsversuche an Stein-

[1]) Fellow of the International Education Board. Mein Bericht wurde den Herren Vortragenden zur Durchsicht eingesandt und mit ihrem Einverständnis gedruckt.

salz aus; hier bildeten sich sehr schön die Würfelflächen aus. Man nimmt dabei, wie bei allen bisherigen Versuchen an, daß die im Innern des Gitters bestehende Anordnung der Atome bis zur Oberfläche reicht; diese Annahme läßt sich auf Grund von Untersuchungen von Madelung an *NaCl* rechtfertigen. Die neu beim Wachsen des Kristalls angelagerten Atome sollen genau das Gitter fortsetzen. Nun werde vor allem festgestellt, welche Energiemengen zu den verschiedenen am Kristall möglichen Anlagerungen der Atome gehören. Die Kinetik des Wachsens werde roh dadurch ersetzt, daß man annimmt, die größten Energien seien statistisch bevorzugt. Eine ganz einfache Feststellung werde vorausgeschickt: Denken wir uns, wir könnten den Prozeß des Wachsens in lauter gleichartigen Schritten ausführen, so zerfällt die Energiemenge U, die frei wird, wenn wir ein Mol eines Kristalles aufbauen, in L einander gleiche Energieportionen u:

$$U = L\,u\,. \qquad (1)$$

(L die Loschmidtzahl pro Mol).

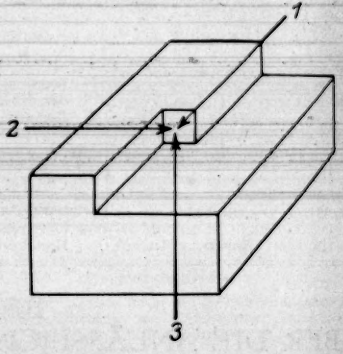
Diese Menge u ist für jeden Schritt, dessen Wiederholung den ganzen Kristall ergibt, dieselbe. Derlei Schritte gibt es aber von verschiedener Art: man kann durch regelmäßige Schritte längs jeder Netzebene (Würfel, Rhombendodekaeder) schließlich den Kristall erhalten; jeder solche Schritt bringt dieselbe Energie u. Man darf also die Bedingungen für die Unterschiede der Flächen beim Wachsen nicht in Energieunterschieden beim regelmäßigen Fortbauen suchen.

Um die Grundidee verständlich zu machen, wählen wir einige Beispiele. Wir beschränken uns auf ein einfaches Würfelgitter.

I. Homöopolare Kristalle: Zunächst sei das Gitter homöopolar. Der kürzeste Abstand zweier Atome sei a. Wir wollen annehmen, daß das Kraftgesetz zwischen zwei anziehenden Atomen so rasch mit der Entfernung abfällt, daß wir im Würfelgitter nur die nächsten 26 Nachbarn eines Atoms zu berücksichtigen brauchen. Es kommen also nur die Abstände a; $a\sqrt{2}$; $a\sqrt{3}$ vor. Zu diesen Abständen gehören drei Energiebeiträge: ε_a; $\varepsilon_a/\sqrt{2}$; $\varepsilon_a/\sqrt{3}$. In der folgenden Symbolik geben wir einfach an, wieviel Nachbarn der ersten, zweiten und dritten Art in Frage kommen, oder wie groß die Zahl dieser Energieeinheiten ist. Ohne die spezielle Form des Kraftgesetzes zu kennen, können wir folgendes überlegen. Wir bauen zunächst eine der Würfelkante parallele Kette von Teilchen, aus lauter solchen Ketten nebeneinander eine Netzebene und schließlich aus den Netzebenen den Kristall. Die entsprechenden Energien, die sich einmal auf die Anlagerung eines Atoms an eine unvollständige Kette oder an eine unvollständige Ebene oder an einen unvollständigen Block beziehen, sind in der eben auseinandergesetzten Symbolik

$$\begin{aligned} \Phi' &= 1\,|\,0\,|\,0 \\ \Phi'' &= 1\,|\,2\,|\,0 \\ \Phi''' &= 1\,|\,4\,|\,4. \end{aligned} \qquad (2)$$

Denn beim ersten Schritt ist nur ein Nachbar im Abstand a vorhanden. Bei Φ'' kommen noch zwei Nachbarn im Abstand $a\sqrt{2}$ hinzu und schließlich beim dritten Schritt sind ein Nachbar im Abstand a, vier im Abstand $a\sqrt{2}$ und vier im Abstand $a\sqrt{3}$ vorhanden. Bei Anlagerung eines



Atoms in der in der Figur wiedergegebenen Weise, ist die Energie

$$\Phi' + \Phi'' + \Phi''' = 3\,|\,6\,|\,4 = \Phi_0 \qquad (3)$$

notwendig. Die Figur ist typisch für den Anlagerungsvorgang. Die drei Pfeilspitzen treffen sich an der Stelle, an welcher sich das Atom anlagert. Der Pfeil 1 weist auf die Anlagerung an das Ende einer Kette hin, wofür der Energiebeitrag Φ' maßgebend ist; Pfeil 2 deutet auf die Anlagerung an die Kante des ebenen Gitters hin; dem entspricht der Energiebeitrag Φ'' und schließlich kennzeichnet Pfeil 3 die Anlagerung auf die Oberfläche des räumlichen Gitters; dazu gehört die Energie Φ'''. Bemerkenswert ist, daß

$$\Phi' < \Phi'' < \Phi''' \qquad (4)$$

ist. Die ganz entsprechenden Überlegungen kann man leicht auch für eine Rhombendodekaederfläche machen. Es ergibt sich ohne weiteres

$$\begin{aligned} \Phi' &= 1\,|\,0\,|\,0 \\ \Phi'' &= 0\,|\,1\,|\,2 \\ \Phi''' &= 2\,|\,5\,|\,2. \end{aligned} \qquad (5)$$

Die Verteilung der Energieelemente ist, wie ein Vergleich mit (2) ergibt, anders als für den zuerst besprochenen Fall. Wieder aber gilt die Beziehung (3); wie wir also auch den Kristall auf-

bauen, für jeden Schritt wird die freiwerdende Energie dieselbe; nur ist die Verteilung eine andere, was sich eben dann im Wachstum äußert. Man übersieht sofort auf Grund von (5) und (2), daß für das angenommene homöopolare Gitter statistisch die Rhombendodekaederflächen schneller wachsen als die Würfelflächen. Die letzteren werden also schließlich übrig bleiben müssen.

II. Heteropolare Kristalle vom Steinsalztyp.

Wir wollen jetzt die analogen Erwägungen für heteropolare Kristalle vom Typus des *NaCl* ausführen. Die Geometrie ist dieselbe wie in I, aber das Kraftgesetz hat sich geändert. Die Verschiedenheit des Vorzeichens der Ladungen ergibt hier ganz andere Verhältnisse als in I. Wir unterscheiden wieder die Energieeinheiten, je nachdem wir ein Ion an eine unvollständige Kette oder Netzebene oder einen Block anlagern. Sei ε die Ladung des Ions, a der kleinste Abstand zweier entgegengesetzt geladener Ionen, so gilt für den Energiebetrag u^* für jede Art der Anlagerung

$$u^* = \Phi \frac{\varepsilon^2}{a} \qquad (6)$$

(wobei $\Phi = \Phi'$ bzw. Φ'' bzw. Φ''' ist).

Nehmen wir wieder eine Kette längs einer Gitterkante des Steinsalzes. Diese Kette werde weitergebaut. Wir gewinnen die Energie $\Phi' \frac{\varepsilon^2}{a}$, wobei Φ' nach (7) gegeben ist. Es folgt die Anlagerung eines Ions neben einer Kette in einer Netzebene. Das Potential einer solchen Kette fällt sehr rasch ab; wir brauchen nur die drei ersten Ketten zu berücksichtigen und erhalten für Φ'' den in (7) angegebenen Wert. Noch stärker ist der Abfall des Potentials in der Nähe einer Würfelebene. Befindet man sich im Abstand $2a$, so ist das Potential schon unter die letzte hier gegebene Stelle gesunken. Man erhält für Φ''' den in (7) aufgeführten Wert.

$$\begin{aligned} \Phi' &= l_n 2 = 0{,}6932 \\ \Phi'' &= 0{,}1144 \\ \Phi''' &= 0{,}0662 . \end{aligned} \qquad (7)$$

Es zeigt sich gegenüber dem homöopolaren Kristall ein typischer Unterschied. Beim homöopolaren Kristall ist die zu gewinnende Energie um so stärker, je größer die Menge von Atomen ist, mit der wir es zu tun haben. Für heteropolare Kristalle ist es gerade umgekehrt. Hier ist

$$\Phi''' < \Phi'' < \Phi' . \qquad (8)$$

Für die Anlagerung eines Ions entsprechend der Figur an ein Würfelgitter folgt

$$\Phi' + \Phi'' + \Phi''' = 0{,}8738 = \Phi_0 \qquad (9)$$

Pro Mol ergibt sich die Energie, wie bereits von Madelung gefunden ist, zu

$$2\Phi_0 L = 1{,}7476 \cdot L . \qquad (10)$$

Der Faktor 2 in (10) erklärt sich aus der Tatsache, daß Natrium und Chlor bei der Anlagerung jeweils die Einheit Φ_0 liefert. Aus den, aus dem Vorhergehenden sich ergebenden energetischen Überlegungen ergibt sich, daß das normale Fortwachsen des Kristalls längs einer Kette im ebenen Netz vor sich gehen wird, wenn man von den Vorgängen des Randes absieht. Wenn eine Netzebene abgeschlossen ist, beginnt die nächste sich allmählich aus den einzelnen Ketten aufzubauen. So weist die Abstufung der Energiewerte darauf hin, daß der Kristall vor allem dazu neigen wird, abgeschlossene Würfelebenen nach außen hin zu zeigen.

Man kann nun dieselben, eben für eine Würfelebene ausgeführten Überlegungen, für eine Rhombendodekaederfläche machen. Es zeigt sich dann, daß sie nicht als molekular exakte 110-Fläche, sondern als ein parallel zur Würfelkante gestreiftes Feld herauskommen sollte. In der Tat zeigt sich 110 experimentell sehr leicht mit der erwähnten Streifung. Wir können das hier der Kürze halber nicht im einzelnen weiter verfolgen, auch nicht insbesondere auf die Ausbildung der Würfelstufen im einzelnen eingehen. Die Fläche des Pyramidenwürfels 210 kann sich wieder als echte Netzebene ausbilden und zeigt sich dem entsprechend beim Wachstum wohl ausgebildet.

Eine besondere Aufgabe bietet die Oktaederfläche des Steinsalzes und andere ihresgleichen, deren Netzebenen jeweils aus gleich geladenen Ionen bestehen. Es ist nicht anzunehmen, daß hier Netzebenen die Oberfläche bilden, da sie dann abwechselnd entweder ganz positiv oder ganz negativ geladen sein müßte. Von den Lösungsmöglichkeiten, an die hier gedacht werden kann und die zum Teil schon rechnerisch behandelt sind, werden zwei im Bilde vorgeführt. Ebenso wurde die Frage nach der Wirkungsweise von „Lösungsgenossen", die bekanntlich die Ausbildung der Flächen beeinflussen (z. B. Harnstoff bei Kochsalz) kurz berührt und eine von Sorensen-Kiel entwickelte Vorstellung über den Zusammenhang beider Aufgaben angegeben.

Interessant ist es noch, Wachstum und Auflösung miteinander zu vergleichen. Der Vortragende entwickelte hier einen „Rezipioritätssatz", dessen nähere Darstellung einer späteren Veröffentlichung vorbehalten bleiben soll.

C. N. Hinshelwood, Probleme der Energieübertragung in der chemischen Reaktionskinetik.

Die Reaktionskinetik ist ein Grenzgebiet der Chemie und der reinen Physik. Ihre Aufgabe ist es, die Bedingungen für die Energieübertragung z. B. durch Stoß der Moleküle oder Absorption der Temperaturstrahlung zu untersuchen. Die Energie der Moleküle und ihre Übertragung spielt bei den chemischen Reaktionen die Hauptrolle. Viele chemische Reaktionen verlaufen mit meßbarer Geschwindigkeit; daher können nicht alle Moleküle zu einer bestimmt vorgegebenen Zeit gleich reaktionsfähig sein. Die Reaktionsgeschwindigkeit k wird für eine große Zahl von Reaktionen durch das Arrheniussche Gesetz angegeben:

$$k = A e^{-E/RT} \qquad (1)$$

(E = Aktivierungswärme; R = universelle Gaskonstante; T = absolute Temperatur). A hängt nicht von der Temperatur ab. Man muß im Sinne dieses Gesetzes annehmen, daß die allein reagierenden aktivierten Moleküle durch Stoß oder Strahlung gewöhnlich einen beträchtlichen Überschuß an Energie über den mittleren Energiegehalt der Moleküle erhalten haben. Dieser Energieüberschuß wird als Aktivierungswärme bezeichnet. Besonders einfache Verhältnisse ergeben sich für die Gasreaktionen. Hier sind auf Grund der kinetischen Gastheorie Stoßzahl und ähnliche Größen bekannt. Für bimolekulare Reaktionen ist fast ausnahmslos die Zahl der pro Sekunde reagierenden Moleküle größenordnungsmäßig gleich der Zahl Z der in der Zeiteinheit in Stoß geratenen Moleküle multipliziert mit $e^{-E/RT}$. Da bei verschiedenen Gasen die Stoßzahl nicht viel mit der Temperatur variiert, so findet man, daß bei Temperaturen gleicher Reaktionsgeschwindigkeit $e^{-E/RT}$ nahezu konstant ist; d. h. zu hohen Temperaturen gehört eine große Aktivierungswärme, während die Aktivierungswärme bei niedriger Temperatur klein ist. In einfachen Fällen ist also die Aktivierung eine notwendige und hinreichende Bedingung chemischer Umwandlung. Bei termolekularen Reaktionen z. B. der Reaktion $2\,NO + Cl_2 = 2\,NOCl$ ist die Stoßzahl viel geringer; folglich sollten termolekulare Reaktionen, die bei einer gegebenen Temperatur mit meßbarer Geschwindigkeit verlaufen, mit entsprechend kleineren Aktivierungsenergien verknüpft sein, was die Erfahrung im allgemeinen auch bestätigt. Die experimentelle Anwendbarkeit der Gleichung

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \text{Stoßzahl} \times e^{-\frac{E}{RT}}$$

für bimolekulare Reaktionen beweist, daß auch der Mechanismus der Aktivierung verhältnismäßig einfach ist. Denn die Formel beruht auf dem Maxwell-Boltzmannschen Prinzip unter der Annahme, daß die Energie der Moleküle auf zwei Quadratterme der Energie verteilt ist, was für einen Aufprall zweier Moleküle von genügender Heftigkeit exakt gelten würde. Reaktionen, die so verlaufen, daß kein längeres Zeitintervall zwischen dem Stoß und der eigentlichen chemischen Umwandlung vergeht, müssen rein bimolekular sein. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist für diesen Fall proportional dem Quadrat des Gasdruckes.

Es gibt aber auch ganz anders verlaufende Reaktionen, die man quasi-monomolekulare nennt und die wir jetzt interpretieren müssen. Da in diesem Fall die Energie auf viele Freiheitsgrade verteilt werden kann, so ist das Zeitintervall der Reaktion eines Moleküls länger als das mittlere Intervall zwischen zwei Stößen. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das aktivierte Molekül seine Energie wieder durch einen Stoß verlieren wird, ehe es in die reaktionsfähige Phase gerät, ist recht beträchtlich. Daher wird die gegenseitige Aktivierung und Deaktivierung der Moleküle sehr rasch stattfinden im Vergleich zur eigentlichen vollendeten chemischen Umwandlung. Die Reaktion stört kaum das statistische Gleichgewicht zwischen energiereicheren und energieärmeren Molekülen. Folglich ist die Reaktionsgeschwindigkeit verschieden von der Aktivierungsgeschwindigkeit. Sie ist jetzt

$$k = N \times f(E) \times \chi, \qquad (2)$$

worin N die Gesamtzahl der Moleküle bedeutet, $f(E)$ den Bruchteil der Moleküle angibt, die ausreichend Energie besitzen und χ ein kleiner Bruchteil, d. h. ein reiner Wahrscheinlichkeitsfaktor ist. Da die Energieverteilung unabhängig vom Druck ist, ist auch die Reaktionsgeschwindigkeit k hiervon unabhängig. Diese so gekennzeichneten Reaktionen, die unabhängig von der Stoßzahl, aber nicht von den Stößen, wenn auch anscheinend unabhängig von den Stößen verlaufen, kann man daher quasimonomolekular nennen. Folgende Tabelle I gibt eine Übersicht über einige bimolekulare und quasimonomolekulare Zersetzungen:

Bei niedrigen Drucken, bei denen die freie Weglänge groß wird, wird das statistische Gleichgewicht zwischen energiereicheren und energieärmeren Molekülen merklich gestört. Die Reaktion zeigt keinen quasimonomolekularen Gang mehr. Der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient k nimmt von nun an mit dem Druck ab. (Beispiel: Zersetzung von Dimethyläther) vgl. Figur. Auf Grund der Annahme, daß im Druckgebiet, wo die Abnahme von k eben beginnt, die Stöße gerade noch ausreichen, um die Reaktions-

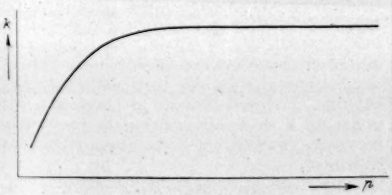
Tabelle I.

Bimolekulare Zersetzung von	Quasimonomolekulare Zersetzung von
2 HJ	N_2O_5
$2\ N_2O$	$CH_3CO\,CH_3$
$2\ Cl_2O$	C_2H_5CHO
$2\ O_3$	$C_2H_5OC_2H_5$
$2\ CH_3CHO$	CH_3OCH_3
Wenig Freiheitsgrade. Aktivierung und sofortige Umwandlung.	$CH_3N = NCH_3$
	$C_3H_7N = NC_3H_7$
Fortdauernde Störung des statistischen Gleichgewichts.	Viele Freiheitsgrade. Viel Deaktivierung, keine Umwandlung, bevor das Molekül in die günstige Phase geraten ist. Geringes Stören des statistischen Gleichgewichts. Druckunabhängigkeit.

geschwindigkeit aufrecht zu erhalten, kann man die Aktivierungsgeschwindigkeit berechnen; man findet sie um mehrere Zehnerpotenzen größer als das Produkt Stoßzahl $\times\ e^{-\frac{E}{RT}}$; sie ist gleich

$$\frac{Ze^{-E/RT}}{\left(\frac{1}{2}n-1\right)!}\left(\frac{E}{RT}\right)^{\frac{1}{2}n-1}, \qquad (3)$$

worin n die Zahl der Quadratterme bedeutet. Für die Ätherzersetzung ist n: 8 bis 12. Die Zahl der aktivierenden Stöße wird infolge der Energie-



verteilung auf mehrere Freiheitsgrade und der ungeheueren Zahl der Permutationen um Zehnerpotenzen vervielfacht. Der Parallelismus zwischen Aktivierungswärme und Temperatur bei gleicher Reaktionsgeschwindigkeit ist verwaschener als bei bimolekularen Reaktionen (vgl. z. B. Tabelle II).

Wir wollen jetzt die noch ungelösten Probleme betrachten, die mit den vorhergehenden Überlegungen im Zusammenhang stehen. Bei fast allen monomolekularen Reaktionen gelang es, die Abnahme des Geschwindigkeitskoeffizienten bei geringen Drucken nachzuweisen. Indessen ist sie noch nicht bei N_2O_5 gelungen. Sie müßte für die Drucke $< \frac{1}{100}$ mm bestehen.

Tabelle II.

Reaktion Zersetzung oder Umwandlung von	Temperatur gleicher Reaktionsgeschwindigkeit	Aktivierungswärme
N_2O_5	328°	24700 Cal.
$C_3H_7N = NC_3H_7$	545°	40900 ,,
$C_{10}H_{16}$	556°	43700 ,,
$CH_3N = NCH_3$.	599°	51200 ,,
C_2H_5CHO	792°	54000 ,,
CH_3OCH_3	800°	58500 ,,
$C_2H_5OC_2H_5$ . . .	812°	53000 ,,
CH_3COCH_3 . . .	835°	68500 ,,

Die maximal berechnete Aktivierungsgeschwindigkeit ist viel kleiner als die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit. Man kann zur Erklärung der Tatsache, daß die reagierenden Moleküle eine beträchtliche Energie irgendwoher bekommen, verschiedene Annahmen machen. Man kann z. B. annehmen, daß der Molekülquerschnitt der angeregten Moleküle weit größer ist als für Moleküle im Normalzustand, was sehr unwahrscheinlich ist. Oder man kann sich vorstellen, daß der Molekülquerschnitt für die Aktivierung weit größer sei als der aus der inneren Reibung oder Wärmeleitfähigkeit berechnete. Diese Annahme hängt mit der Wirkung ähnlicher Moleküle zusammen (Beispiele sind: Dämpfung der polarisierten Quecksilberfluoreszenz, Zersetzung des Azetaldehyds nach der Gleichung

$$2\,[CH_3\ CHO \rightarrow CH_4 + CO],$$

für welche Stöße zwischen zwei Aldehydmolekülen zehnmal so wirksam sind, wie Stöße zwischen Aldehydmolekülen und Stickstoff- oder Wasserstoffmolekülen). Die eingehende Diskussion dieser Verhältnisse unter Zuhilfenahme der neueren Quantentheorie ist sehr erwünscht.

Es gibt auch auffallende Beispiele spezifisch physikalischer Wechselwirkungen bei unähnlichen Molekülen (z. B. bei der Chlorknallgasvereinigung wirkt Sauerstoff hemmend, also deaktivierend auf die Chlormoleküle. Bei den quasimonomolekularen Reaktionen besitzt H_2 eine spezifisch aktivierende Wirkung im schon wiederholt genannten Gebiete kleiner Drucke).

Sehr interessant sind in bezug auf photochemische sowohl als auch auf thermische Reaktionen die Kettenreaktionen. Es gibt photochemische Reaktionen, bei welchen viele Moleküle pro Lichtquant reagieren. Diese Abweichung vom Einsteinschen Gesetz kann man wohl kaum anders erklären, als daß die in der primären Lichtreaktion gebildeten Moleküle ihre Aktivierungsenergie an Moleküle des Anfangsstoffs übertragen und diese unmittelbar aktivieren, wobei eine Kette aufgestellt wird. Die Kettenreaktion ist für die Lösung des N_2O_5-Problems

wahrscheinlich auch von Bedeutung, wo die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit die mögliche Aktivierungsgeschwindigkeit zu übersteigen scheint; durch unmittelbare Übertragung der ursprünglichen Aktivierungsenergie werden neue Moleküle aktiviert, bei denen die Aktivierung sonst nicht hätte stattfinden können. Hemmende Stoffe unterbrechen die Reaktionskette. Es können bei N_2O_5 die aktivierten Moleküle nach der Annahme von Christiansen und Kramers ihre Energie nur geeigneten Molekülarten überreichen. Das bestätigen neue Versuche über die Gasreaktion von O_2 und H_2 von Hinshelwood und seinen Mitarbeitern, aus denen das Bestehen einer ziemlich großen Wahrscheinlichkeit dafür hervorgeht, daß die aktivierten Moleküle bei der Fortpflanzung von Reaktionsketten eine größere Anzahl von Stößen überleben können, ohne Einbuße ihrer Aktivierungsenergie, bis sie diese Energie schließlich geeigneten Molekülen übertragen. Zwischen 540° und 590° verlief die Reaktion im Gasraum; eine Vergrößerung der Oberfläche ergab keine Beschleunigung, sondern eine Hemmung der Reaktion. Die Vergrößerung der Oberfläche bewirkt eine Verkürzung der Ketten. Die Wirkung verschiedener Gase ist fördernd oder hemmend, je nachdem ihre Moleküle elastisch oder unelastisch mit den aktivierten Molekülen zusammenstoßen. Die Reihenfolge der beschleunigenden Wirkungen ist dieselbe, wie die der reziproken Diffusionskoeffizienten und entspricht also der relativen Verlängerung der Ketten. Diese beschleunigenden Wirkungen verhalten sich wie folgt:

$$He : N_2 : A : H_2O = 1 : 3 : 4 : 5$$

Zum Schlusse wollen wir noch einige interessante Fragen stellen, deren Lösung für die Chemie von großer Wichtigkeit wäre.

1. Sehr wesentlich wäre eine vollständige Ausarbeitung des Moleküldurchmesserproblems nach der neuen Quantentheorie. Es müßte Regeln geben, die angeben, wie und wann der „gewöhnliche" Molekülradius modifiziert werden muß.

2. Eine weitere grundlegende Frage ist die vollständige Dynamik der chemischen Bindungselektronen. So hat man es z. B. bei chemischen thermisch verlaufenden Zersetzungsreaktionen wohl mit Kernschwingungen zu tun. Bei photochemischen Reaktionen dagegen wird das Elektron aktiviert. Welche inneren Beziehungen bestehen zwischen diesen zwei Vorgängen? Wie aktiviert man eine chemische Bindung?

3. Im intimen Zusammenhang mit der ersten Frage steht die „Spurenkatalyse", die wohl darauf beruht, daß der Zusatz einer ganz geringen Zahl von Fremdmolekülen eine weit stärkere Entropieänderung bewirkt, als man für möglich gehalten hätte. Es würde nützlich sein, etwa unter Zugrundelegung der neuen Quantenmechanik zu untersuchen, ob diese Spurenkatalyse überhaupt möglich ist.

Literatur.

C. N. Hinshelwood, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme. Übersetzt und erweitert von Dr. E. Pietsch und Dr. G. Wilke.
C. N. Hinshelwood und H. W. Thompson, Proc. Roy. Soc. A **118**, 170, 1928.
C. H. Gibson und C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. A **119**, 591, 1928.

F. London, Quantentheorie und chemische Bindung.

Wir wollen versuchen zu schildern, welche Anschauungen die Quantenmechanik von Heisenberg und Schrödinger entwickelt hat, um jene Wechselwirkungen zwischen den Atomen zu erfassen, welche die Chemie in ihrer Sprache als das Betätigen und Absättigen von sogenannten Valenzkräften beschreibt. Für einen Teil der chemischen Verbindungen, die sog. heteropolaren Bindungen, war bereits im Zusammenhang mit dem Bohrschen Atommodell ein gewisses Verständnis durch die Theorie von Kossel gewonnen, in welcher elektrostatische Kräfte für die Bindung als ausschlaggebend erkannt wurden.

Theoretisch schwerer verständlich sind die sog. homöopolaren Verbindungen, wie z. B. CH_4 oder O_2, H_2, NH_3 usf. Es scheint, daß die Quantenmechanik von Heisenberg-Schrödinger imstande ist, das chemische Kräftespiel zwischen neutralen Atomen zu erfassen. Wir wollen die Verhältnisse zunächst an dem Beispiel der Wechselwirkung von zwei Wasserstoffatomen entwickeln.

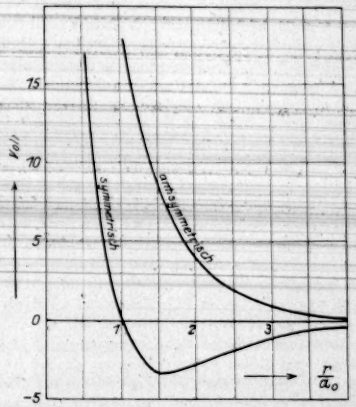
Nach der alten Quantentheorie war das Problem der Wechselwirkung zweier H-Atome nicht determiniert: Wenn man sich im Sinne der Bohrschen Theorie zwei getrennte H-Atome vorstellt, jeden H-Kern umgeben von einem Elektron, das auf Kreisbahnen um den Kern rotiert, so ist hiermit noch nicht festgelegt, in welchen Phasenbeziehungen die beiden Elektronen in ihren Bahnen zueinander stehen. Eine weitere Schwierigkeit bestand in dem Umstand, daß neutrale Atome unmittelbar überhaupt keine festen Kraftzentra darstellen und erst unter Berücksichtigung der Tatsache, daß sie sich gegenseitig deformieren und Bevorzugungen bestimmter Phasen im Sinne eines Richteffektes eintreten, konnte von einer Kraft der Atome aufeinander geredet werden.

In der neuen Quantenmechanik ist kein Platz für derartige Phasenbeziehungen. Sämtliche Phasen sind gleichsam alle auf einmal realisiert und werden durch ein Kontinuum, die Schrödingersche „Ladungswolke", zusammengefaßt. Die Angabe der Quantenzahlen bestimmt das H-Atom hier bereits eindeutig, während die gewöhnliche Mechanik zur Festlegung des Zustandes noch eine zweite Reihe von Integrationskonstanten, die Phasen, verlangte. Infolgedessen ist die Wechselwirkung zwischen zwei Atomen in der Quantenmechanik ein vollkommen determiniertes Problem.

Die elektrische Ladungsdichte der Elektronenwolke um den ersten Kern, welchen wir in den Koordinatennullpunkt legen, klingt proportional wie $e^{-a\mathfrak{r}_1}$ ab, wenn $\mathfrak{r}_1$ den Radiusvektor vom ersten H-Kern zum Elektron 1 bedeutet. Ebenso wird der zweite H-Kern von einer Elektronenwolke eines zweiten Elektrons umgeben sein, deren Ladungsdichte proportional $e^{-a|\mathfrak{R}-\mathfrak{r}_2|}$ ist. ($\mathfrak{R}$ bedeutet den Radiusvektor vom ersten H-Kern zum zweiten H-Kern, und $\mathfrak{r}_2$ ist der Radius vom ersten H-Kern zum Elektron 2). Diese Wolken sind die Amplituden eines Schwingungsvorganges für jedes H-Atom einzeln. Die Quantenmechanik lehrt: man hat, wenn man die beiden noch ungekoppelten Atome zu einem System zusammendenkt, als Gesamtschwingung das Produkt dieser beiden angegebenen Funktionen anzusehen. Entsprechend den beiden Möglichkeiten, die beiden Elektronen auf die H-Kerne zu verteilen, erhält man zwei solche Schwingungen bei gleicher Energie und Frequenz des Gesamtsystems.

Bei Berücksichtigung der Wechselwirkung der beiden H-Atome tritt eine „Resonanzverstimmung" dieser beiden gleich frequenten Schwingungen ein; dieselben sind nicht mehr stationär, sondern bilden Resonanzschwebungen (ähnlich wie bei gekoppelten Systemen der gewöhnlichen Mechanik), welche sich als Superposition von zwei stationären Hauptschwingungen etwas verschiedener Frequenz und Energie auffassen lassen, welche ihrerseits einzeln die stationären Zustände des Gesamtsystems darstellen. Und zwar sind diese Hauptschwingungen einerseits eine in den Elektronen symmetrische (knotenlose), anderseits eine antisymmetrische (mit Knoten behaftete) Gesamtschwingung, deren Energien sich infolge der Resonanzverstimmung sehr charakteristisch unterscheiden.

Das Resultat der Rechnungen, welche bisher nur bis zur ersten Näherung ausgeführt wurden und die daher nur approximative Genauigkeit beanspruchen, ist in der Figur aufgetragen. Die Energien der beiden Hauptschwingungen sind als Funktion des Kernabstandes dargestellt. Man sieht, daß die zur symmetrischen Grundschwingung gehörende Energie ein ausgeprägtes Minimum besitzt, und zwar ist dieses hinsichtlich Größe (3,2 Volt) und Lage ($r = 0{,}80$ Å) in sehr befriedigender Übereinstimmung mit der bei H_2 gemessenen Dissoziationsenergie (4,3 Volt) und dem Kernabstand ($r = 0{,}76$ Å) der Molekel. Die andere Schwingung, welche antisymmetrisch in den Elektronen ist, liefert beständig Abstoßung. Beide Reaktionsweisen



kommen vor, je nach der zufällig vorliegenden relativen Einstellung der Elektronendrallvektoren, und zwar verhalten sich ihre statistischen Gewichte wie 1 : 3.

Nachdem sich so gezeigt hat, daß die Quantenmechanik den Bindungsprozeß von zwei Wasserstoffatomen wiederzugeben vermag, sind diese Überlegungen auf beliebige Atome ausgedehnt worden. Wenn man beachtet, daß das Pauli-Prinzip verlangt, daß nicht mehr als zwei Elektronen in äquivalenter (symmetrischer) Weise in die Beschreibung eines Zustandes eingehen, so sieht man, daß beim Hinzutreten eines dritten Wasserstoffatoms ein Zustand, in welchem alle drei Elektronen gleichberechtigt sind, auszuschließen ist. Nur wenn die ersten beiden H-Atome nicht symmetrisch verbunden wären (Abstoßung! Figur), kann das Dritte angezogen werden.

Diese Überlegung enthüllt in sehr sinnfälliger Weise, daß das Pauli-Prinzip befähigt ist, die Tatsache der Betätigung und Absättigung von „Valenzen" zu erfassen; diese Tatsache hat in der Sprache der chemischen Symbole ihren so prägnanten Ausdruck gefunden.

Es liegt nahe anzunehmen, daß immer, wenn zwei Elektronen von verschiedenen Atomen zu einer symmetrischen Schrödingerschwingung sich vereinen, eine Bindung eingegangen wird; und diese Auffassung hat sich präzisieren und weitgehend an der Erfahrung bestätigen lassen.

Man kann die Symmetriemöglichkeiten des Schrödingerschen Schwingungsvorganges, welche das charakteristische quantenmechanische Verhalten von zwei beliebigen miteinander reagierenden Atomen beherrschen, auf Grund von mathematischen Methoden, die ich hier nicht darstellen möchte, erschöpfend übersehen und die energetischen Verhältnisse bis zur ersten Näherung prinzipiell angeben (d. h. auf Quadraturen zurückführen). Ich möchte nur das Ergebnis schildern:

Jedes einzelne der beiden Atome besteht infolge des Pauli-Prinzips aus einer Anzahl höchstens paarweise äquivalent gebundener Elektronen und einer Anzahl nichtäquivalenter Elektronen. Beim Zusammenbringen der beiden Atome können nun — genau wie wir es bei H_2 gesehen haben — durch das Entstehen neuer „Hauptschwingungen" Elektronen, die verschiedenen Atomen angehörten und die nicht bereits äquivalent gebunden sind, zu einer neuen symmetrischen Hauptschwingung Anlaß geben, und diesen Fall möchten wir als das Betätigen und Absättigen einer homöopolaren Valenz deuten. Ein Atomelektron, welches noch nicht einem äquivalenten Paar angehört, wird man daher als „Valenzelektron" bezeichnen. Die Anzahl der nicht äquivalent gebundenen Elektronen eines Atoms gibt dementsprechend seine Wertigkeit an.

Die mathematische Untersuchung hat nun für ganz beliebige in diesem Sinne hinsichtlich ihrer Valenzeigenschaften charakterisierte Atome ergeben, daß sich ihre Reaktionsweisen eindeutig auf die durch die Valenzsymbolik der Chemie beschriebenen abbilden läßt. Es gibt je einen einzigen Zustand mit „Einfachbindung", „Doppeltbindung" usw. bis die Valenzen mindestens eines der Atome abgesättigt sind, und außerdem noch einen Zustand, in welchem keine Valenz abgesättigt wird (vgl. die hierin als Spezialfall enthaltenen Resultate bei H_2). Der letztere Zustand ist der einzige, der bei abgesättigten Verbindungen und Edelgasen in Frage kommt; bei *He* ist er berechnet worden, und es hat sich dabei ergeben, daß sich zwei *He*-Atome im Grundzustande nicht zu einer Molekel vereinigen können.

Es ist von Interesse nachzuprüfen, ob die vorgeschlagene Deutung des Valenzbegriffes zu denjenigen Valenzzahlen führt, welche die Chemie auf Grund ihrer reichen Erfahrungen den Atomen des periodischen Systems beigelegt hat. In der Tat finden wir weitgehende Übereinstimmung. Beschränkt man sich auf diejenigen Zustände, welche vom Grundzustand aus ohne Sprung der Hauptquantenzahl zu erreichen sind, so erhält man so die 1-, 3-, 5-, 7-Wertigkeit der Halogene mit einziger Ausnahme von *F*, welches sich nur als einwertig ergibt und auch tatsächlich nie anders gefunden wurde. Entsprechend resultiert für die Stoffe der Sauerstoffreihe 2-, 4-, 6-Wertigkeit, mit Ausnahme von Sauerstoff selbst, welcher — ebenfalls in bester Übereinstimmung mit der Erfahrung — sich auf 2-Wertigkeit beschränken muß; die Reihe unter Stickstoff ergibt sich 3- und 5-wertig, die unter Kohlenstoff als 2- und 4-wertig.

Man kann auch die Grenze zu den polaren Bindungen einigermaßen befriedigend angeben, insbesondere ergeben sich die Wasserstoffhalogenide vor allem *HJ* und *HBr* auch *HCl* als wesentlich nichtpolare Verbindungen, wie es aus andern Überlegungen bereits von Franck und Kuhn gefolgert wurde.

Die freien Valenzen eines Systems lassen sich spektroskopisch kontrollieren: Die Wertigkeit ist um 1 kleiner als die Multiplizität des betreffenden Atom- bzw. Molekülzustands und gleich dem resultierenden Elektronendrall im schwachen Felde, gemessen in Einheiten $\frac{h}{4\pi}$. Bei der Absättigung einer Valenz vermindert sich der Elektronendrall des bindenden und des gebundenen Systems je um eine Einheit. Die homöopolaren Valenzen sind abgesättigt, wenn die Resultierende des Eigenimpulses der Elektronen des ganzen Systems Null ist, also ein Singulettspektrum vorliegt.

Während nach der klassischen Mechanik neutrale Atome überhaupt erst nach gegenseitiger Deformation durch Polarisation im Mittel aufeinander Anziehungskräfte ausüben können (als Energiestörung 2. Ordnung), möchte ich es als sehr charakteristisch hervorheben, daß die durch quantenmechanische Resonanz beschriebenen unterschiedlichen Reaktionsweisen, welche wir auf die Betätigungsformen der Valenzkräfte abbildeten, sich bereits als Energiestörungseffekte 1. Ordnung äußern, also bereits ohne Berücksichtigung der Polarisation zum Vorschein kommen, als ein unmittelbarer Ausdruck der Symmetrieeigenschaften der noch ungestörten Atome. Die Erscheinungen der Physik der Aggregatzustände überlagern sich den chemischen Reaktionsweisen erst als Störungseffekte höherer Ordnung (Polarisationseffekte, van der Waalssche Kräfte) und dieser Umstand gibt somit Rechenschaft davon, weshalb im allgemeinen

chemische Verbindungen unabhängig vom Aggregatzustande nebeneinander in fester, flüssiger und gasförmiger Gestalt fortbestehen.

Literatur.

W. Heitler u. F. London, Zeitschr. f. Phys. **44**, 455, 1927.
Y. Sugiura, Zeitschr. f. Phys. **45**, 484, 1927.
E. U. Condon, Proc. Nat. Acad. **13**, 466, 1927.
F. London, Zeitschr. f. Phys. **46**, 455, 1928.
W. Heitler, Zeitschr. f. Phys. **47**, 835, 1928.
L. Pauling, Proc. Nat. Acad. **14**, 359, 1928.
L. Pauling, Chemic Rev. **5**, 173, 1928.
F. London, Zeitschr. f. Phys. im Erscheinen.

In weiterem Zusammenhang hiermit stehen:

W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **38**, 411, 1926; **39**, 499, 1926; **41**, 239, 1927.
E. Wigner, Zeitschr. f. Phys. **40**, 883; **43**, 624, 1927.
W. Heitler, Zeitschr. f. Phys. **46**, 47, 1927.
M. Born u. J. R. Oppenheimer, Ann. d. Phys. **84**, 457, 1927.
F. Hund, Zeitschr. f. Phys. **40**, 742; **42**, 93; **43**, 805, 1927.
A. Unsöld, Zeitschr. f. Phys. **43**, 563, 1927.
L. Pauling, Proc. Roy. Soc. London A **114**, 181, 1927.
O. Burrau, Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab. Math.-fys. Meddelser VII, 14, 1927.

P. A. M. Dirac, Über die Quantentheorie des Elektrons.

Das Problem, welches uns hier interessiert, befaßt sich mit der Bewegung eines Elektrons in einem gegebenen elektromagnetischen Feld. Eine nicht-relativistische Theorie existiert seit einiger Zeit; ihre Schöpfer sind Heisenberg und Schrödinger. Sie lieferte nur die Hälfte der stationären Zustände eines Elektrons in einem Zentralfeld, welche vom Experiment gefordert werden. Z. B. gibt sie für Natrium ein Singulett-Spektrum anstatt des bekannten Dublett-Spektrums. Um diese Schwierigkeiten zu beheben, führten Uhlenbeck und Goudsmit die Annahme ein, daß das Elektron (Masse m, Ladung $-e$) einen Spin besitzt, d. h. ein mechanisches Drehmoment von der Größe $\frac{h}{4\pi}$ und ein magnetisches Moment $\frac{eh}{m \cdot c}$ (h = Plancksche Konstante, c = Lichtgeschwindigkeit) wenn man e in Heavisideeinheiten mißt. In einem äußeren magnetischen Feld stellt sich der Spin ihm parallel oder antiparallel. Für die antiparallele Lage liegen beide Momente in entgegengesetzter Richtung. Der Quotient $\frac{\text{magnetisches Moment}}{\text{Drehimpuls}}$ für den Spin ist das Doppelte von dem Wert, welcher für ein sich in einer Bahn bewegendes Elektron resultiert. Diese Tatsache wird auch durch den anomalen Zeeman-Effekt gefordert. Der Spin ist von Pauli und Darwin in die Quantenmechanik eingeführt. Ihre Theorie gibt die genaue Zahl der stationären Zustände des Elektrons im Atom und damit den richtigen anomalen Zeeman-Effekt wieder, ist jedoch nicht mit dem Relativitätsprinzip in Einklang. Gordon und Klein ist eine relativistische Theorie des Elektrons ohne Berücksichtigung des Spins gelungen, indem sie die Schrödinger-Gleichung in einer gegenüber der Lorentz-Transformation invarianten Form schrieben. Diese Theorie ist jedoch nicht im Einklang mit den allgemeinen Prinzipien der Quantenmechanik. Man zeigt leicht, daß der Gordon-Kleinsche Ausdruck für die Ladungsdichte nicht der Bedingung genügt, daß in irgendeinem Raumgebiet die Gesamtladung entweder Null oder $-e$ sein muß. In einer richtigen Theorie muß die elektrische Ladungsdichte dieser Forderung entsprechen. Man wird also von einer Theorie erwarten müssen, daß aus ihr einmal die Invarianz gegenüber einer Lorentz-Transformation, sodann das oben charakterisierte Spinphänomen ohne irgendeine spezielle für diesen Zweck notwendige Annahme folgen. In der nicht-relativistischen Theorie ist die Wellengleichung linear in dem Operator $\frac{\partial}{\partial t}$ (t bedeutet die Zeit). In der Theorie von Gordon und Klein ist sie hingegen quadratisch in $\frac{\partial}{\partial t}$. Aus der eben genannten Forderung für die elektrische Ladungsdichte folgt, daß die Wellengleichung notwendigerweise linear in $\frac{\partial}{\partial t}$ sein muß. Man kann das leicht in folgender Weise übersehen. Wenn die Wellengleichung linear in $\frac{\partial}{\partial t}$ ist, ist die ihr genügende Wellenfunktion ψ für eine bestimmte Zeit und alle späteren gegeben. Ist die Gleichung hingegen quadratisch in $\frac{\partial}{\partial t}$, so ist $\frac{\partial \psi}{\partial t}$, wenn ψ für eine bestimmte Zeit bekannt ist, zu dieser Zeit ganz willkürlich und damit ist ψ für eine etwas spätere Zeit ebenfalls willkürlich. Da die elektrische Dichte nur eine Funktion von ψ allein ist, bedeutet dies, daß sie, wenn sie zu einer fixierten Zeit bekannt ist, eine kurze Zeit später ganz beliebig ist. Damit würde das Prinzip von der Erhaltung der Elektrizität verletzt sein. Folglich muß die Wellengleichung linear in $\frac{\partial}{\partial t}$ sein und entsprechend linear in jedem der Operatoren: $\frac{\partial}{\partial x_1}$, $\frac{\partial}{\partial x_2}$, $\frac{\partial}{\partial x_3}$ (x_1, x_2, x_3 bedeuten die

Koordinaten des Elektrons). Die Wellengleichung hat daher die Form

$$\left[\frac{W}{c}+\sum_r \alpha_r p_r+\beta\right]\psi=0 \quad (r=1,2,3), \quad (1)$$

W und p_r sind die Operatoren

$$W=ih\frac{\partial}{\partial t}; \qquad p_r=-ih\frac{\partial}{\partial x_r}. \quad (2)$$

Die α_r und β sind Operatoren, die W oder p_r nicht enthalten. Wenn kein elektromagnetisches Feld wirksam ist, sind alle Punkte der vierdimensionalen Raum—Zeit-Mannigfaltigkeit äquivalent. Folglich hängen die α_r und β Operatoren nicht von x_1, x_2, x_3 oder t ab. Wir müssen daher eine neue Variable einführen. Es genügt eine neue Variable ξ anzunehmen, so daß ψ als eine Funktion von x_1, x_2, x_3, t, ξ angesehen werden kann und die α_r und β auf ξ anzuwenden sind. Die relativistische Wellengleichung

$$\left[\frac{W^2}{c^2}-p^2-m^2c^2\right]\psi=0 \quad (3)$$

wird erfüllt dadurch, daß wir auf (1) den Operator

$$\left(\frac{W}{c}-\sum_r \alpha_r p_r-\beta\right)$$

anwenden und die Beziehungen fordern

$$\begin{aligned} &\alpha_r^2=1; \qquad \alpha_r\alpha_s=-\alpha_s\alpha_r \text{ für } r\neq s \\ &\beta^2=m^2c^2; \quad \alpha_r\beta=\beta\alpha_r. \end{aligned} \quad (4)$$

Es ist leicht, Operatoren zu erhalten, welche diese Bedingungen (4) erfüllen. Sie können durch Matrizen, die vier Reihen und vier Kolonnen enthalten, dargestellt werden. Die Variable ξ, auf welche die Operatoren α_r und β anzuwenden sind, kann vier Werte annehmen. Diese vier Werte von ξ liefern die vier Komponenten der Wellenfunktion ψ. Man zeigt leicht, daß die früher skizzierten Prinzipien erfüllt sind.

Um diese Theorie auf den Fall eines wirksamen elektromagnetischen Feldes zu verallgemeinern, nehmen wir an, daß die Potentiale in derselben Weise in die Theorie eingehen, wie das in der klassischen Theorie angenommen wurde. D. h. man hat nur p_r durch $p_r+\frac{e}{c}A_r$ und W durch $W+eA_0$ zu ersetzen, worin A_0 das skalare Potential und A_r die drei Komponenten des Vektorpotentials bedeuten. Bedenkt man noch, daß sie den allgemeinen Quantenprinzipien und der Invarianzforderung gegenüber der Lorentz-Transformation zu genügen haben, so erhält man das Phänomen des Spins. Wendet man den Operator

$$\left(\frac{W}{c}+\frac{e}{c}A_0\right)-\sum\alpha_r\left(p_r+\frac{e}{c}A_r\right)-\beta \quad (5)$$

auf

$$\left[\left(\frac{W}{c}+\frac{e}{c}A_0\right)+\sum\alpha_r\left(p_r+\frac{e}{c}A_r\right)+\beta\right]\psi=0$$

an, so erhält man einen quadratischen Ausdruck in W und p_r, der gegenüber der Gordon-Kleinschen Theorie zwei besondere Terme aufweist, die gerade die Energie eines magnetischen Momentes eines Bohrschen Magnetons in einem magnetischen Felde bzw. die Energie eines elektrischen Momentes eines Bohrschen Magnetons multipliziert mit der imaginären Einheit i im elektrischen Felde bedeutet. Es ist zweifelhaft, ob dem imaginären elektrischen Moment eine physikalische Realität zukommt. Die erstgenannte Energie liefert sofort die Interpretation des bekannten Stern-Gerlach-Versuchs.

Wir wollen jetzt die neue Theorie auf die Spektren der Alkalielemente anwenden. Die Rechnungen der Bewegung eines Elektrons in einem Zentralfeld sind sehr einfach und ergeben folgendes Resultat. Der Drehimpuls[1]) $\mathfrak{r}\times\mathfrak{p}$ ($\times$ bedeutet Vektorprodukt) bleibt nicht mehr konstant, jedoch findet man eine Konstante der Bewegung, wenn man zu dem Bahn-Impulsmoment einen gewissen Term, dessen Eigenwerte $+\frac{1}{2}h$ und $-\frac{h}{2}$ sind, addiert. Dieser Zusatzterm ist gerade das Spin-Impulsmoment. In der gegenwärtigen Theorie variieren Richtung und Größe von k (früher azimutale Quantenzahl genannt) und die Richtung von s und k ergeben die Resultante j; aber die Größe von s bleibt konstant. Eine Folge hiervon ist, daß k, welches das resultierende Bahn-Impulsmoment bestimmt, nicht für die Klassifikation der Spektralterme verwandt werden darf. Die gegenwärtige Theorie liefert eine Klassifikation der Spektrallinienterme für die Alkalielemente, welche gegenüber der früher benutzten Vorteile bietet. Sie gestattet, die Formeln einfach auszudrücken. Die Werte, die j annehmen kann, sind

$$\begin{array}{lccccccccc} j= & -1 & 1 & -2 & 2 & -3 & 3 & -4 & \\ & S & & P & & D & & F & \\ g= & 2 & \frac{2}{3} & \frac{4}{3} & \frac{4}{5} & \frac{6}{5} & \frac{6}{7} & \frac{8}{7} & \end{array} \quad (6)$$

$j=0$ darf nicht auftreten. Trotzdem k nicht konstant ist[2]), was für die früherern Auswahlregeln von Bedeutung war, zeigen die Rechnungen jedoch dieselben Auswahlregeln und -werte der

1) Die fetten Buchstaben bedeuten gewöhnliche Vektoren.

2) Eine private Diskussion von Dirac und Heisenberg ergab, daß k von der Ordnung $\left(\frac{v}{c}\right)^2$ variabel sei.

relativen Intensitäten der Multipletts. Die Auswahlregel lautet

$$j \rightarrow -j \quad \text{oder} \quad j \rightarrow j \pm 1 .$$

Sie stimmt mit der alten Theorie überein. Soweit man sieht, gibt es keinen einfachen Grund für diese Übereinstimmung. Sie scheint ganz zufällig zu sein. Man erhält auch für die anomalen Zeeman-Effekte Übereinstimmung mit dem, was man früher wußte. Die g-Formeln vgl. (6) für schwache Magnetfelder lauten

$$g = \frac{j}{j + \frac{1}{2}} . \qquad (7)$$

Diese neue Formel (7) ist einfacher als die frühere. Nach Gordon und Darwin liefert die neue Theorie auch die Sommerfeldschen Feinstrukturformeln.

Zum Schluß wollen wir noch kurz auf die Schwierigkeiten hinweisen, welche der gegenwärtigen Theorie anhaften und die noch keineswegs gelöst sind. Wenn wir in der Wellengleichung $-e$ statt e schreiben, sollte man infolge des nun ganz anders lautenden physikalischen Problems eine wesentlich verschiedene Wellengleichung erhalten, während sich nichts Neues ergibt. Es würde nichts schaden, wenn wir die Lösungen der Wellengleichung in zwei Gruppen teilen, von denen die eine sich auf die Ladung $+e$ und die andere sich auf die Ladung $-e$ bezieht, vorausgesetzt, daß keine Übergänge zwischen Zuständen, welche der einen Gruppe entsprechen, und solchen, die zur anderen Gruppe gehören, statthaben. Im allgemeinen ist dies nicht möglich. Die Theorie gestattet Übergänge, für welche $+e$ in $-e$ übergeht. Jedoch ist die Wahrscheinlichkeit für diese Übergänge außerordentlich klein (von der Größenordnung $\left(\frac{v}{c}\right)^4$; c = Lichtgeschwindigkeit; v = Geschwindigkeit des Elektrons). Folglich ist die gegenwärtige Theorie eine Annäherung. Es scheint, daß diese Schwierigkeit nur durch eine fundamentale Änderung unserer bisherigen Vorstellungen behoben werden kann, und vielleicht im Zusammenhang steht mit dem Unterschied zwischen Vergangenheit und Zukunft.

Literatur.

G. E. Uhlenbeck und S. Goudsmit, Naturwissensch. **47**, 953, 1925. Nature **117**. 264, 1926.
W. Pauli, Zeitschr. f. Phys., **43**, 601, 1927.
C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. A **115**, 1, 1927. **116**, 227, 1927. **118**, 654. 1928.
W. Gordon, Zeitschr. f. Phys. **40**, 117, 1926. **48**, 11, 1928.
O. Klein, Zeitschr. f. Phys. **41**, 407, 1927.
P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A **117**, 610. **118**, 351, 1928.

A. Eucken, Wärmeleitfähigkeit von Nichtmetallen und Metallen.

I. Wärmeleitfähigkeit von Nichtmetallen.

Die wichtigsten Ergebnisse über die Wärmeleitfähigkeit, die im Verein mit der spezifischen Wärme für das Problem des festen Aggregatzustandes von Bedeutung ist, aus den Jahren 1910/11, lassen sich folgendermaßen formulieren. Kristalle zeigen eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit, die mit sinkender Temperatur stark zunimmt, während amorphe Körper (z. B. Glas) mit sinkender Temperatur eine Abnahme der Wärmeleitfähigkeit aufweisen. So leitet z. B. ein Quarzkristall (seine Wärmeleitfähigkeit λ in $\frac{\text{cal}}{\text{grad cm sec}}$ beträgt bei 273° C 0,0173 oder 0,073 $\frac{\text{Watt}}{\text{grad cm}}$) bei Zimmertemperatur etwa fünfmal besser als Quarzglas, während er bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs eine etwa 500 mal größere Wärmeleitfähigkeit zeigt als das Glas bei dieser Temperatur. Denkt man sich den Festkörper als System miteinander gekoppelter schwingender Massenpunkte, so wird die Energieübertragung eines solchen Massenpunktes auf seinen benachbarten proportional ihrer Energiedifferenz sein. Folglich sollte der Wärmeübergang proportional $\frac{dE}{dx} = \frac{dE}{dT}\frac{dT}{dx} = c_v \frac{dT}{dx}$ sein, wenn c_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen bedeutet. Das Wärmeleitvermögen müßte demnach, da es den Wärmeübergang für das Temperaturgefälle $\frac{dT}{dx} = 1$ mißt, c_v proportional sein. Da nun die zwischen den Atomen und Molekülen wirkenden Kräfte, die den Wärmeübergang bedingen, praktisch temperaturunempfindlich sind, sollten Wärmeleitfähigkeit und spezifische Wärme c_v einander proportional sein. Da hiervon keine Rede sein kann, muß für den Wärmeübergang noch ein anderer Effekt von Wichtigkeit sein, der durch einen sehr stark mit abnehmender Temperatur steigenden Faktor bedingt ist. Es gelang Debye die eben skizzierten Schwierigkeiten auf Grund folgender Vorstellung zu überwinden: Der Festkörper ist ein System von gekoppelten Resonatoren; den raschen Schwingungen der Atome und Moleküle überlagern sich infolge der Koppelung sehr viele langwellige Schwingungen, die als stationäre Schallwellen von gegenüber normalen Schallwellen geringer Wellenlänge für die Wärmeübertragung der Kristalle ausschlaggebend sind. Derartige Wellenzüge können sich nur in Kristallen richtig ausbilden, wie unmittelbar einleuchtet. In Glas, wo die Moleküle ungeordnet sind, können diese

Wellenzüge nicht entstehen. Ein Wellenzug würde durch den ganzen Körper hindurchlaufen, wenn keine Störungen vorhanden wären. Eine sehr wichtige Störung, die gerade die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitung bedingt, besteht in der Wärmebewegung selbst. Es ist niemals ein Wellenzug allein da; sie laufen kreuz und quer und überlagern sich. Wäre die Wellenbewegung rein harmonisch, so würden sie sich nicht stören. Für die Theorie des Festkörpers ist es aber wesentlich, daß die Schwingungen unharmonisch verlaufen, wodurch eine gegenseitige Störung auftritt. Mit sinkender Temperatur werden diese Hemmungen für die Ausbreitung der längeren Schwingungen immer geringer; die Folge hiervon ist, das Steigen der Wärmeleitung mit abnehmender Temperatur. Es spielt daher für die Wärmeleitung die mittlere Reichweite $\bar{l}$ der Wärmewellen eine Rolle, die definiert ist als diejenige Strecke, auf der die Intensität einer Welle auf den e-ten Teil ihres ursprünglichen Wertes herabgesetzt wird. Ist $\bar{l}$ groß, so leitet der Kristall gut, ist $\bar{l}$ klein, so leitet er die Wärme schlecht. In voller Analogie zur Wärmeleitung der Gase ergibt die Debyesche Theorie für die Wärmeleitung λ den Ausdruck

$$\lambda = \frac{1}{4} \varrho \, \bar{l} \, \bar{w}_s c_v . \qquad (1)$$

Hierin bedeuten ϱ die Dichte, c_v die spezifische Wärme, $\bar{w}_s$ die mittlere Ausbreitungsgeschwindigkeit der elastischen Wellen und $\bar{l}$ die eben definierte Reichweite der relativ langen thermisch-elastischen Wellen. Die Grundvorstellung Debyes ist gerade heute von besonderem Interesse, weil sie zeigt, daß man im Prinzip eine Energieübertragung durch Wellenzüge formal ebenso behandeln kann, wie durch Korpuskularteilchen, wenn man an die weitgehende Übereinstimmung der Wärmeleitungsgleichung in Kristallen mit der in Gasen denkt. In der de Broglieschen Auffassung der Quantenmechanik sind ja auch Phasenwellen und Korpuskelbewegung sehr intim miteinander verknüpft.

Die Debyesche Theorie mußte naturgemäß wieder auf das Experiment befruchtend wirken und zu Anregungen Anlaß geben. Dabei schien es erwünscht, sich möglichst auf die Grundformel (1) zu stützen. Für Temperaturen, für die das Dulong-Petitsche Gesetz der spezifischen Wärme erfüllt ist, ergab die Theorie ohne weiteres die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit umgekehrt proportional der absoluten Temperatur. Wenn man wieder an die Analogie zu den Vorgängen bei Gasen denkt, bei denen im verdünnten Zustand an der Grenze von zwei Gasen das Temperatursprungphänomen auftritt, so wird man an der Grenze zweier Kristalle ebenfalls einen Temperatursprung ΔT_s erwarten. Dieser kann genau wie bei Gasen geschrieben werden

$$\Delta T_s = \frac{\bar{l} \, \Delta T_0}{f'} = B \, \Delta T_0 . \qquad (2)$$

Hierin bedeuten $\bar{l}$ die freie Weglänge, ΔT_0 die beim Wärmedurchgang im Abstand von 1 cm herrschende Temperaturdifferenz und f' einen Faktor, der ein Maß für die Durchlässigkeit der Wärmewellen durch die Grenzfläche ist. f' ist wahrscheinlich von der Temperatur unabhängig und hängt nur von der Art der Grenzflächen ab; für gleichartige Flächen ist er relativ groß, während er für zwei kristallographisch verschiedene Flächen relativ klein ist. Man vermag auf diese Weise wenigstens Relativwerte von $\bar{l}$ zu ermitteln, indem man die Wärmeleitfähigkeit von kristallinischem Material mißt. Wenn nämlich beim Durchgang der Wärmemenge durch ein solches auf 1 cm n Temperatursprünge vorkommen, schreibt sich die Wärmeleitfähigkeit

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{nB + 1} . \qquad (3)$$

Hierin ist λ_0 die Wärmeleitfähigkeit eines einheitlichen Kristalles. In der Tat fand man entsprechend Gl. (3) bei kristallinischem Material die Wärmeleitfähigkeit gegenüber dem Kristall verringert. Z. B. führte eine systematische Untersuchung an Kalkspat als Kristall und als kompaktem kristallinischem Material (Marmor) zu einer guten Bestätigung der Formel (3). Interessant ist, daß B für 83^0 etwa zehnmal so groß ist wie bei 273^0. Unter Heranziehung von (2) sollte gemäß (1) $\frac{B c_v}{\lambda}$ temperaturunabhängig sein, was experimentell bestätigt werden konnte und als eine gute Bestätigung der Debyeschen Grundgleichung (1) angesehen werden kann.

Bei kristallinischen Aggregaten von regulär kristallisierenden Kristallen, die in Gestalt von synthetischen Körpern am einfachsten als Preßkörper hergestellt wurden, trat kein derartiger „Korngrößeneffekt" auf[1]); hier erleiden die Wärmewellen beim Durchgang durch die Grenzflächen eben keine Störung. Merklich war dagegen der Korngrößeneffekt bei einem Gemenge von Kriställchen, die fest gepreßt wurden, z. B. KCl und NaBr; recht interessante Ergebnisse finden sich für die Reihe der Alkalihalogenide, bei denen dort, wo die Atome ungefähr gleich schwer sind (NaF, KCl, RbBr),

1) Näheres hierüber sowie über die folgenden Ergebnisse in der kürzlich gemeinsam mit G. Kuhn veröffentlichten Arbeit. Zeitschr. f. phys. Chem. **134**, 193, 1928.

Maxima der Wärmeleitfähigkeit auftraten. Diese Maxima können nur von $\bar{l}$ abhängen. Dies hängt damit zusammen, daß bei gleichen Atommassen nach der Auffassung von Born die beiden Zweige des akustischen und optischen Spektrums des Kristalls, die sonst eine starke Störung bedingen, zu einem verschmelzen, wodurch dann die Störung sehr herabgesetzt wird. Wie es scheint, läßt sich ganz allgemein sagen: je komplizierter das Schwingungsspektrum ist, desto stärker treten die Störungen hervor und desto kleiner wird die freie Weglänge $\bar{l}$. Damit hängt auch zusammen, daß die Temperaturerniedrigung dann nicht mehr viel ausmachen kann. Folgende Tabelle I illustriert das. Für die angegebenen Stoffe ist $\varrho\, c_v\, w_s$ ungefähr konstant; die Änderungen des Wärmeleitvermögens basieren auf solchen der freien Weglänge $\bar{l}$

Tabelle I.

	λ_{273}	$\frac{\lambda_{83}}{\lambda_{273}}$
NaF	0,025	4.94
KF	0,017	3.38
$CaCO_3$	0,011	4.5
$MgSO_4$	0,0058	1,1
Mischkristalle KCl und KBr	0,0055	1,07
Kalialaun	0,0047	0,64
Quarzglas	0,0033	0,47

Man kann die Stoffe auch so zusammenfassen, daß für sie $\bar{l}$ ungefähr konstant ist. Es müßte dann λ mit wachsender Härte steigen, was auch in der Tat der Fall ist.

Bemerkenswert ist das Verhalten von Mischkristallen. Durchweg tritt bei der Mischkristallbildung eine recht erhebliche Erniedrigung des Absolutwertes sowohl wie des (negativen) Temperaturkoeffizienten des Wärmeleitvermögens ein.

Bei geringen Zusätzen zu einem reinen (nichtmetallischen) Kristall ließ sich der Einfluß des Zusatzes durch Übertragung des Matthiessenschen Gesetzes der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle ausdrücken. Hiernach ist

$$W_u = W_r + \Delta\,, \qquad (4)$$

wobei r sich auf den chemisch reinen Kristall und u sich auf einen durch Zusatz unter Mischkristallbildung verunreinigten Kristall bezieht. (W bedeutet den thermischen Widerstand, der das Reziproke der Wärmeleitfähigkeit ist.) Δ ist unabhängig von der Temperatur.

II. Zur Wärmeleitfähigkeit der Metalle.

Im Vordergrund des Interesses steht bei Metallen das Wiedemann-Franzsche Gesetz, wonach gilt

$$\frac{\lambda}{\sigma T} = L_m\,. \qquad (5)$$

Dabei ist λ das Wärmeleitvermögen, σ das elektrische Leitvermögen, T die absolute Temperatur und L_m eine universelle Konstante. Diese sollte nach Rechnungen von Drude, Lorentz und Sommerfeld $2{,}22 \times 10^{-8}$ bzw. $1{,}65 \times 10^{-8}$ bzw. $2{,}44 \times 10^{-8}$ $\frac{\text{Watt sec Ohm}}{\text{grad}^2}$ betragen. Alle bisherigen Theorien beziehen sich auf einen idealisierten Fall. Es wird so getan, als ob nur die Elektronen die Wärmeleitung eines Metalles besorgten, nicht das eigentliche Gitter der Atome oder Ionen. Diese Annahme ist sicherlich unzulässig; wenn man nur die Elektronen berücksichtigt, ist es undenkbar, daß man zu dem richtigen Wert für die gesamte Wärmeleitfähigkeit gelangt, wie sie das Experiment liefert. Solange eine Theorie fehlt, die dieses berücksichtigt, wird man sich die gesamte Wärmeleitfähigkeit λ zusammengesetzt denken aus der Gitterleitfähigkeit λ_i und der Elektronenleitfähigkeit λ_m. Es gilt also

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_m\,. \qquad (6)$$

Dieser Ansatz bedeutet, daß sowohl die thermisch-elastischen Wellen wie auch die Elektronen die Wärmeleitung bedingen. Man kann sie modellmäßig wie zwei parallelgeschaltete Widerstände auffassen, zwischen denen eine mehr oder weniger weitgehende Koppelung existiert. Man überlegt leicht, daß diese auf λ_m einen Einfluß ausübt, doch nur infolge der mittleren freien Weglänge, die aber gerade für die Wiedemann-Franzsche Zahl herausfällt. Gleichung (6) enthält 2 Unbekannte. Es ist leicht, eine davon zu eliminieren. Wir wollen das für nicht-reguläre Metalle, z. B. *Sb* oder *Bi* auseinandersetzen. Nach I ist

$$\lambda_i = \frac{\lambda_0}{nB+1}\,,$$

wenn n genügend groß ist, erhält man

$$\lambda = \lambda_m\,,$$

um λ_i zu eliminieren, sind also Messungen am Material verschiedener Korngrößen auszuführen und es ist dann eine Extrapolation der Wärmeleitfähigkeit auf sehr große Kornzahl notwendig. Für die Wiedemann-Franzsche Zahl ergibt sich bei 273^0 C $2{,}27 \times 10^{-8}$, bei tiefer Temperatur 90^0, ein System von Werten zwischen $(2{,}1$ und $2{,}55) \times 10^{-8}$ $\frac{\text{Watt sec Ohm}}{\text{grad}^2}$, so daß wir eine gute Bestätigung des Wiedemann-Franzschen Gesetzes erhalten.

Es ist auch möglich, die Gleichung (6) für reguläre Metalle zu benutzen und die Messungen

von Grüneisen und Göns über das elektrische und thermische Leitvermögen von Metallen bei tiefen Temperaturen auszuwerten. Dabei hat man nur anzunehmen, daß gemäß (4) die thermische Isolatorleitfähigkeit λ_i eines Metalls, das Verunreinigungen zeigt oder infolge mechanischer Bearbeitung Deformationen seines Gitters erfahren hat, zufolge dem Gesetz von Mathiessen geschrieben werden kann

$$\lambda_i = \frac{1}{A + B\zeta}, \qquad (7)$$

wobei gilt (vgl. (4))

$$A = W_r, \qquad \zeta B = A \qquad (8)$$

ζ ist ein Maß für die Verunreinigung bzw. die Deformation des Gitters und wird aus dem Matthiessenschen Gesetz für die elektrische Leitfähigkeit ermittelt. Er ist ζ einfach gleich der Differenz des spezifischen Widerstandes des nicht reinen Metalls σ gegenüber dem des reinen Metalls σ_r. Vermöge (5), (6) und (7) ist die gesamte Wärmeleitfähigkeit

$$\lambda = L_m T \sigma + \frac{1}{A + B\zeta}. \qquad (9)$$

Es gelingt dann, den Beobachtungen von Grüneisen und Goens durch geeignete Wahl von A, B und L_{m0}, wobei

$$L_m = L_{m0}(1 + \zeta 10^6). \qquad (10)$$

ist, gerecht zu werden. So ist z. B. für Gold bei $T = 83{,}2^0$:

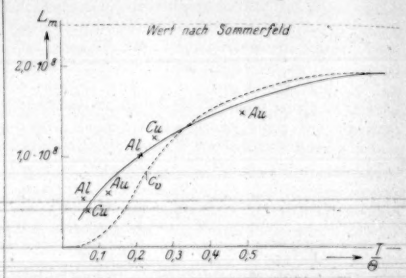
$$A = 1{,}136; \quad B = 2{,}75 \times 10^6;$$
$$L_m = 1{,}43\,(1 + \zeta)\,10^{-8}$$

und bei $T = 21{,}2^0$ ebenfalls für Gold:

$$A = 0{,}148; \quad B = 2{,}75 \times 10^6;$$
$$L_m = 0{,}6\,(1 + \zeta)\,10^{-8}.$$

Das Verhältnis $\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$ ist beispielsweise für $\zeta = 0$ bei $T = 83{,}2^0 : 2{,}8$, während es bei $T = 21{,}2^0$ im Falle $\zeta = 0 : 1{,}3$ ist; $\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$ nimmt mit wachsender Verunreinigung ab.

Besonders interessant ist das Ergebnis für die Wiedemann-Franzsche Zahl[1]). Das Resultat ist in der Figur wiedergegeben, in der als



Ordinate die Wiedemann-Franzsche Zahl L_m und als Abszisse $\frac{T}{\Theta}$ gewählt ist. Die gestrichelte Kurve in der Figur stellt c_v als Funktion von $\frac{T}{\Theta}$ im Sinne von Debye dar. Θ bedeutet nach Debye die charakteristische Temperatur, die für die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme maßgebend ist. Wie man sieht, ist von einer Konstanz der Wiedemann-Franzschen Zahl L_m keine Rede. Sie fällt mit sinkender Temperatur und scheint überdies etwas mit der Verunreinigung bzw. der Gitterdeformation zu wachsen (vgl. Formel (10)). Die von der Sommerfeldschen Theorie geforderte Konstanz von L_m scheint nicht erfüllt zu sein. Hiernach dürfte wohl vielleicht die Sommerfeldsche Theorie der Elektronenleitung, wenngleich sie gegenüber den älteren Theorien zweifellos einen großen Fortschritt bedeutet, noch nicht die definitive Lösung des Problems der Metallelektronen sein.

1) Näheres vgl. Zeitschr. f. phys. Chem. **134**, 220, 1928.

(Eingegangen 1. Juli 1928.)

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Bemerkungen zu dem Aufsatz des Herrn O. Martienssen „Eine neue Methode zur Dämpfung der Schwingungen eines Kreiselkompasses".

(Physik. Zeitschr. **29**, 295, 1928.)

Von Karl Glitscher.

Herr M. versucht den Nachweis zu führen, daß die Dämpfung seines Kompasses an das schrittweise Folgen des Nachdrehmotors gebunden und daß das dämpfende Drehmoment um die Elevationsachse wirksam sei. Wir wollen jedoch zeigen,

1. daß die Dämpfung auch dann eintritt, wenn der Wendemotor ideal folgt,
2. daß die von Herrn M. beschriebene Dämpfung einen Nebenumstand oder eine Unsauberkeit darstellt, die zwar einen

Beitrag zur Dämpfung liefern kann, der aber gegenüber der Dämpfung unter 1 außerordentlich klein ist,

3. daß an Herrn M.s Kompaß die dämpfenden Drehmomente nicht um die Elevations-, sondern um die Vertikalachse wirksam sind.

Zum Beweise knüpfen wir an Herrn M.s Figur an, die wir schematisch in unserer Fig. 1 wiederholen.

Unser Punkt O entspricht dem Auge 11. OE ist die Elevations-, OR die Rosenachse, OV die Vertikale. Die Kreiselachse sei um den Winkel β eleviert, dann schließt auch die Rosenachse den Winkel β mit der Vertikalen ein. Die Schlitzführung S sei um den Winkel $\delta\psi$ zurückgeblieben (punktierte Stellung). Dadurch wird die Rosenachse um den Winkel $\delta\vartheta$ aus ihrer Vertikalebene abgelenkt. Es besteht die Beziehung, wenn l den Abtsand vom Auge 11 bis zum Berührungspunkte des Stiftes 12 mit der Führung 14 (bei vertikaler Rosenachse) und ϱ den Abstand des Berührungspunktes von der Vertikalachse bedeutet,

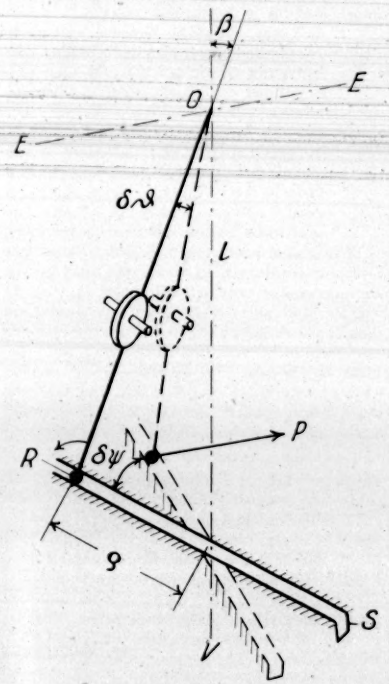


Fig. 1.

$$l\,\delta\vartheta = \varrho\,\delta\psi; \quad \varrho = l\beta; \quad \delta\vartheta = \beta\,\delta\psi. \tag{1}$$

β, $\delta\psi$ und $\delta\vartheta$ werden als kleine Winkel vorausgesetzt.

Herr M. legt auf die Ostseite des schwingenden Systems das Gewicht 26 (G) oder ein entsprechendes Gewicht auf die Westseite des nachgedrehten Teiles. Das Gewicht möge den Abstand r von der Vertikalebene besitzen, die durch die Kreiselachse und die Vertikale bestimmt ist. Es hat ein Moment Gr um eine durch O zur Horizontalen parallel gehende Achse. Infolge dieses Momentes und des Zurückbleibens der Schlitzführung entsteht ein Gegenmoment mit dem Berührungsdruck P zwischen Stift 12 und Backe 14 und mit dem Hebelarm l.

Es ist leicht zu sehen, daß

$$Pl = Gr + mga\cdot\delta\vartheta$$

ist oder nach (1)

$$P = \frac{Gr + mga\beta\,\delta\psi}{l}. \tag{2}$$

Dieser Druck P übt das Moment $P\varrho = Pl\beta$ um die Vertikale aus, wie weiter unten noch eingehend auseinandergesetzt werden soll. Nehmen wir dies vorläufig als Tatsache hin, so schreiben sich die Gleichungen (1) und (2) des Herrn M. unter der allgemein üblichen Vernachlässigung der unwesentlichen Beschleunigungsmomente $B\frac{d^2\beta}{dt^2}$ und $C\frac{d^2\alpha}{dt^2}$

$$\Theta_0\frac{d\alpha}{dt} - mga\beta = -\Theta_0\omega\sin\varphi \tag{3}$$

$$\Theta_0\omega\cos\varphi\,\alpha + \Theta_0\frac{d\beta}{dt} = -Pl\beta. \tag{4}$$

Durch Differentiation von (3) nach t und Elimination der Glieder mit $\frac{d\beta}{dt}$ folgt

$$(\Theta_0)^2\frac{d^2\alpha}{dt^2} + \Theta_0\omega\cos\varphi\cdot mga\cdot\alpha = -mgaPl\beta. \tag{5}$$

Diese Gleichung multiplizieren wir mit $\frac{d\alpha}{dt}$, dividieren sie durch mga und erhalten die Energiegleichung

$$\frac{1}{2}\frac{d}{dt}\left\{\frac{(\Theta_0)^2}{mga}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2 + \Theta_0\omega\cos\varphi\cdot\alpha^2\right\} = Pl\beta\,\frac{d\alpha}{dt}. \tag{6}$$

Die Gleichung besagt, daß die Abnahme der im schwingenden Kompaß steckenden Gesamtenergie gleich der nach außen abgegebenen Leistung ist. Das erste Glied in der Klammer links ist die scheinbare kinetische Energie des

Kompasses, das zweite die potentielle Energie, die Summe beider die Gesamtenergie. Rechts steht unser oben entwickeltes Drehmoment $Pl\beta$ multipliziert mit $\frac{d\alpha}{dt}$, der Winkelgeschwindigkeit der Kompaßschwingung um die Vertikale. Das Glied rechts ist also die Leistung, die mit Hilfe des Andrucks P auf das um die Vertikale nachgedrehte System übertragen wird; und zwar ist der Sinn so, daß der Kompaß dem Nachdrehmotor gewissermaßen hilft, die Reibung im Getriebe zu überwinden; $Pl\beta$ ist also das dämpfende Drehmoment. Würde der Andruck umgekehrt wirken, was man dadurch erreichen kann, daß man das Gewicht G nicht im Osten des schwingenden bzw. Westen des nachgedrehten Teils, sondern im Westen des schwingenden bzw. Osten des nachgedrehten Teils aufsetzt, so würde der Wendemotor Energie an das schwingende System abgeben und statt einer Dämpfung ein Aufschaukeln der Schwingung eintreten. Diese Überlegung wird durch das Experiment bestätigt.

Wir sehen uns nun die vom Kompaß abgegebene Leistung, also das Maß für die Dämpfung, genauer an. Sie ist

$$Pl\beta\frac{d\alpha}{dt} = (Gr\beta + mga\beta^2\cdot\delta\psi)\frac{d\alpha}{dt}.$$

In der Klammer rechts steht die Summe zweier Momente $Gr\beta$ und $mga\beta^2\delta\psi$. Davon ist das erste hervorgerufen durch das aufgelegte Gewicht G, das zweite durch das Nachhinken der Schlitzführung um den Winkel $\delta\psi$. Um zu ermessen, welchen Anteil beide Momente an der Dämpfung haben, bilden wir ihr Verhältnis, indem wir das zweite durch das erste dividieren.

Wir erhalten

$$V = \frac{mga\cdot\beta}{Gr}\delta\psi,$$

mga wird von Herrn M. angegeben, Gr ist uns nicht bekannt. Wir wissen aber, daß Gr wesentlich kleiner als mga ist, weil die Rosenachse auch nach der Belastung durch G noch annähernd vertikal bleibt. Andererseits ist auch β ein sehr kleiner Winkel, der je nach dem Ausschlag des Kompasses zwischen 0 und 3^0 schwankt, so daß $mga\beta$ im allgemeinen von gleicher Größenordnung wie Gr ist. Man erkennt außerdem, daß, wenn nur kleine Restschwingungen auftreten, denen ein außerordentlich kleines β entspricht, dann das Verhältnis V klein wird und demgemäß der Dämpfungsbeitrag durch das Nachhinken gegenüber dem durch den Andruck gar nicht mitzählt. Die Dämpfung nach Herrn M. würde also gerade da nicht wirksam sein, wo man sie im praktischen Betriebe braucht. V ist überhaupt immer klein; denn, nehmen wir an, daß $mga\beta$ noch zehnmal größer sei als Gr, was aber selbst für große Ausschläge zu hoch gegriffen sein dürfte, dann ist doch immer noch $\delta\psi$ eine kleine Größe, weil für einen halbwegs brauchbaren Kompaß das Nachhinken $\delta\psi$ die Größe eines halben Grades nicht überschreiten darf. (Gute Nachdreheinrichtungen folgen auf $^1/_{60}{}^0$ genau.) Dann würde mit $\delta\psi = {}^1/_2{}^0 =$ ungefähr $^1/_{120}{}^0$ V etwa $10\times {}^1/_{120} = {}^1/_{12}$ werden. Man wird also $\beta mga\delta\psi$ gegen $Gr\beta$ immer vernachlässigen dürfen. Infolgedessen wird man darnach streben, $\delta\psi$ so klein als möglich zu machen, d. h. die Nachdreheinrichtung möglichst ideal folgen zu lassen, obgleich man nach Herrn M. diesen höchst wünschenswerten Zustand gar nicht anstreben dürfte, weil dann keine Dämpfung vorhanden wäre. Wir haben also bis jetzt gezeigt,

1. daß das Moment, das die eigentliche Dämpfung hervorbringt, durch das Auflegen des Gewichtes hervorgerufen wird und ohne das Nachhinken des Wendemotors vorhanden ist;
2. daß das Moment, das infolge des Nachhinkens entsteht, und das Herr M. als alleinige dämpfende Ursache ansieht, sehr klein im Verhältnis zum ersten und nichts weiter als eine etwas dämpfende Unsauberkeit ist, die man vermeiden kann.

Wir wollen noch zeigen, daß das dämpfende Drehmoment um die Vertikale und nicht um die Elevationsachse erfolgt. Mit Herrn M. nehmen wir an, daß auf das nachgedrehte System ein Gewicht G aufgelegt sei, so daß um die Horizontale (senkrecht zur Elevationsachse) das Moment Gr besteht. Ist die Rosenachse vertikal ($\beta = 0$), so entsteht zwischen Stift und Westseite des Führungsschlitzes der Druck P_0. Es herrscht statisches Gleichgewicht nach der Beziehung

$$Gr = P_0 l. \tag{7}$$

Wenn nun bei der Kreiselbewegung die Kreiselachse sich um den Winkel β hebt und dadurch gleichzeitig die Rosenachse mit der Vertikalen den Winkel β einschließt, bleibt das Drehmoment des Aufsatzgewichtes G um die Horizontale nach wie vor bestehen, das Moment des Andrucks aber, der jetzt P sein möge, dreht um die durch O parallel zur Kreiselachse gehende Achse. (Fig. 2.)

Das Moment des Gewichtes G hat also seine Richtung und Größe behalten, das Moment des Andruckes P hat seine Richtung und Größe geändert. Aus der Fig. 2 liest man ab, daß das Moment des Andruckes (die Momente sind als Vektoren aufgetragen)

$$\left.\begin{aligned}\frac{Pl}{\cos\beta} &= Gr\cos\beta\\ P &= \frac{Gr}{l}\cos^2\beta = P_0\cos^2\beta\end{aligned}\right| \tag{7a}$$

ist, P ändert sich also mit $\cos^2\beta$. Die Momente

des Gewichtes G und des Andrucks P halten sich bei einer Elevation nicht mehr das Gleichgewicht. Die Differenzkomponente beider Momentvektoren $Gr \sin\beta$, die um die Rosenachse wirkt, versucht den Kompaß zu drehen, und zwar bei positiver Elevation von Norden nach Osten, bei negativer von Norden nach Westen. Das gelingt ihr nur, soweit die Richtkraft des Kreisels ($\Theta o \omega \cos\varphi$) das zuläßt, die sich der Ablenkung von Norden widersetzt. Es ist also gezeigt, daß sehr wohl ein Moment um die Rosenachse entstehen kann, und zwar als Vektordifferenz zweier Momente, von denen das eine seine Größe und Richtung beibehält (Gr), das andere (das des Andruckes) vorwiegend seine Richtung und in geringem Maße seine Größe ändert.

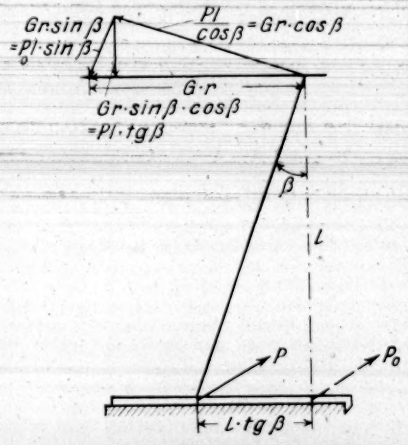


Fig. 2.

Wir zerlegen nun das Moment um die Rosenachse $Gr \sin\beta$ in die beiden Komponenten $Gr \sin^2\beta$ und $Gr \sin\beta \cos\beta$. Die erstere $Gr \sin^2\beta$ scheidet, da β ein kleiner Winkel ist, als eine von höherer Ordnung kleine Größe von der Betrachtung aus. Sie bewirkt lediglich ein sehr geringfügiges Schwanken des schwingenden Systems um die Horizontale, das an der Dämpfung nur insoweit mitwirkt, als dabei etwas Energie in den Kardanzapfen vernichtet wird. Zur wirklichen Dämpfung trägt das Moment so gut wie gar nicht bei. Dagegen ist die Größe $Gr \sin\beta \cos\beta$ das eigentliche dämpfende Drehmoment; es wirkt um die Vertikale. Unter Berücksichtigung von Gl. (7) und (7a) haben wir

$$Gr \sin\beta \cos\beta = P_0 l \sin\beta \cos\beta = \frac{Pl}{\cos^2\beta} \sin\beta \cos\beta = Pl \operatorname{tg}\beta .$$

Dies ist genau das Moment, das der Andruck um die Vertikale besitzt. Es ist ohne weiteres anschaulich, daß die Rosenachsenspitze, die die von Herrn M. beschriebene Lemniskate durchfährt, auf ihrem Wege beständig den Druck P senkrecht zu der Ebene, die von Rosen- und Kreiselachse gebildet wird, erleidet. Sie muß also dauernd das Moment $Pl \operatorname{tg}\beta$ überwinden, bzw. die Leistung $Pl \operatorname{tg}\beta \cdot \frac{d\alpha}{dt}$ abgeben. Das ist das gleiche Moment bzw. die gleiche Leistung, die wir schon nach Ableitung der Gl. (6) diskutierten. Nur stand dort konsequenterweise β an Stelle von $\operatorname{tg}\beta$, weil die Gleichungen (1)—(6) für kleine Winkel aufgestellt waren.

Wenn der Wendemotor abgeschaltet wird, kann die Kraft P keinen Weg mehr machen, infolgedessen findet dann keine Energieabgabe und keine Dämpfung mehr statt (vgl. Anm. 1 des Herrn M.).

Wir glauben nun einwandfrei bewiesen zu haben, daß das dämpfende Drehmoment um die Vertikale wirkt, der Elevation proportional ist und daß es sein Zustandekommen der Vektordifferenz zweier Momente verdankt, die bei nicht elevierter Kreiselachse nach Größe und Richtung entgegengesetzt gleich sind, von denen aber bei einer Elevation das eine unverändert bleibt, das andere vorwiegend seine Richtung ändert.

Aus der Existenz des untersuchten Drehmomentes lassen sich noch weitere Schlüsse über das Verhalten des Kreiselkompasses des Herrn M. ziehen. Die Gl. (3) und (4) gelten nach wie vor. Wir berechnen daraus die Ruhelage des Kompasses $\left(\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\beta}{dt} = 0\right)$ und erhalten

$$\beta_0 = \frac{\Theta o \omega \sin\varphi}{mga} \tag{8}$$

$$\alpha_0 = -\frac{Pl\beta_0}{\Theta o \cdot \omega \cos\varphi} = -\frac{Pl}{mga} \operatorname{tg}\varphi . \tag{9}$$

Gl. (8) stellt die Elevation des eingeschwungenen Kompasses dar; eine solche muß bei allen Kreiselkompassen auftreten. Gl. (9) dagegen sagt aus, daß die Kreiselachse sich nicht in den Meridian ($\alpha_0 = 0$) einstellt, sondern bei positiver Elevation nach Osten zu von ihm weg gedrängt erscheint. Das ist die Folge des dämpfenden Drehmomentes $Pl\beta_0$. Einen solchen vom Dämpfungsmoment und von der geographischen Breite φ abhängigen Fehler pflegt man als Breitenfehler zu bezeichnen. Für eine bestimmte nördliche Breite kann man ihn dadurch beseitigen, daß man das Nordende der Kreiselachse mit einem kleinen Übergewicht belastet, bis $\beta_0 = 0$ ist; dann wird auch $\alpha_0 = 0$. In einer anderen Breite tritt der Fehler dann wieder auf, da ja auch β_0 von φ abhängt. Im

Laboratorium kann man die Existenz des Breitenfehlers sehr leicht dadurch zeigen, daß man auf das Nordende der Kreiselachse verschiedene Gewichte auflegt. Jedem Gewicht entspricht ein bestimmtes β_0 und damit auch ein Breitenfehler α_0. Ebenso kann man durch Vergrößern des Aufsatzgewichtes G den Andruck P und damit α_0 vergrößern. An einem zu Experimentierzwecken dem M.schen Kreiselkompaß nachgebildeten Instrument sind auf unsere Veranlassung derartige Versuche gemacht worden, die dann auch die Existenz des Breitenfehlers so gezeigt haben, wie die Theorie es verlangt. Außerdem zeigen die Versuche, daß die Dämpfung umso größer ist, je größer der Andruck gemacht wird. Auch die Schwingungsdauer ändert sich der Dämpfung entsprechend. Es ist leicht eine aperiodische Schwingung herbeizuführen. Damit dürften unsere Darlegungen auch durch das Experiment gesichert sein.

Wenn man ausrechnet, welcher Breitenfehler eintreten müßte, wenn die Dämpfung in der Weise vor sich ginge, wie sie Herr M. beschreibt, würde man, wie hier nicht näher ausgeführt werden soll, erhalten $\alpha_0 = -\beta_0\,\delta\psi \cdot \operatorname{tg}\varphi$, also einen stets kaum meßbar kleinen Winkel. Man könnte ja überdies auch dem Wendemotor nachhelfen und $\delta\psi = 0$ machen, dann wäre α_0 exakt $= 0$. Wenn Herrn M.s Dämpfung um die Elevationsachse wirksam wäre, müßte der Breitenfehler ebenfalls stets exakt gleich 0 sein; das Experiment beweist ihn aber.

Berlin-Dahlem, Mai 1928.

(Eingegangen 3. Juni 1928.)

Zur Frage der starken Elektrolyte und der Spannungsabhängigkeit der Leitfähigkeit.

Von Georg Joos.

(Bemerkung zu der Arbeit von Herrn A. Gyemant[1]).

Vor kurzem berichtete Herr Gyemant in dieser Zeitschrift über interessante Versuche an schlecht leitenden Lösungen starker Elektrolyte, welche in engem Zusammenhang stehen mit der im Jenaer Institut experimentell und theoretisch untersuchten Spannungsabhängigkeit der Leitfähigkeit. Sein Versuch über die Änderung der Leitfähigkeit quer zu einem bereits einen gut meßbaren Wien-Effekt hervorrufenden starken Feld ist geradezu als experimentum crucis für die Frage nach der Ursache des Wien-Effekts anzusehen. Dagegen erscheint die dort vorgeschlagene Erklärung des Ausbleibens einer Änderung der Querleitfähigkeit gezwungen. Danach sollten nämlich assoziierte Ionenpaare durch das Feld zu Ladungsträger werden, welche aber nur in Richtung des großen Feldes wirksam sind. Zu so gewagten Hypothesen wird man indes erst nach Erschöpfung aller andern Erklärungsmöglichkeiten greifen. Dies braucht man aber keineswegs, denn man wird den Tatsachen ebenso gerecht, wenn man auf folgenden Sätzen aufbaut:

1. In den von Herrn Gyemant untersuchten Lösungen mit niedriger Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und in stärker konzentrierten wässerigen Lösungen soll — wie übrigens auch in den Arbeiten von Debye und Hückel stets betont wurde — die Existenz undissoziierter Moleküle durchaus nicht verneint werden. Dabei mag es sich sogar um nichtpolare Bindungen im Sinne der Quantenmechanik handeln; denn ein einfacher elektrostatischer Zusammenhalt würde das Auftreten von definierten Molekülen nicht geben, sondern nur immer wieder die Debyeschen „Ionenatmosphären".

2. Die wirklich vorhandenen Ionen erzeugen durch ihre elektrostatische Beeinflussung stets die Debyeschen Bremskräfte[1]) und da nur die freien Ionen zur Leitfähigkeit beitragen, muß an ihnen der von Frl. Blumentritt[2]) berechnete Spannungseffekt auftreten; d. h. für die relative Änderung der Leitfähigkeit in großen Feldern ist es ganz gleichgültig, wieviel undissoziierte Moleküle außerdem noch vorhanden sind. Damit ist die Erklärung der von Herrn Gyemant gefundenen Erscheinung bereits gegeben.

3. Nachdem es Herrn Wien gelungen ist, den für außerordentlich hohe Felder eintretenden Grenzwert der Leitfähigkeit festzustellen und andererseits aus neuen Arbeiten von Debye und Falkenhagen[3]) hervorgeht, daß wegen der endlichen Ausbildungszeit der Ionenatmosphären bei unendlich großer Feldstärke alle Ionenkräfte verschwinden — die Entwicklungen von Frl. Blumentritt, welche von kleinen Feldern ausgehen, ergeben dies nicht zwingend — besteht prinzipiell die Möglichkeit den wahren Dissoziationsgrad zu ermitteln, nämlich als das für unendlich große Feldstärken geltende Verhältnis der Leitfähigkeit bei kleiner Verdünnung zu denjenigen bei unendlicher Verdünnung.

1) Physik. Zeitschr. **29**, 289, 1928.

1) Dieser Gedanke ist von Herrn Gyemant l. c. S. 292, Zeile 4, zwar ausgesprochen, aber nicht verwertet worden.

2) M. Blumentritt, Ann. d. Phys. **85**, 812, 1928.

3) Vorgetragen auf der Tagung des Gauvereins Sachsen-Thüringen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 2. 6. 1928.

Jena, Physikalisches Institut, Juni 1928.

(Eingegangen 10. Juni 1928.)

Polychroismus und Orientierung der Ionen in den Kristallen der seltenen Erden.

Von Rita Brunetti.

1. Bekanntlich sind die Kristalle der seltenen Erden polychroitisch, d. h., sie liefern je nach der Beobachtungsrichtung und der Polarisation der Einfallsstrahlen verschiedene Absorptionsspektren. Nach der Lektüre der klassischen Arbeit von Henri Becquerel (1) über diesen Gegenstand und nach der Untersuchung der kristallisierten Salze, die ich der Liebenswürdigkeit der Professoren L. Rolla und L. Fernandes verdanke, glaube ich behaupten zu können, daß der Polychroismus der kristallinischen Salze der seltenen Erden von der Orientierung einer Achse abhängt, die mit der Struktur der Ionen in bezug auf die Symmetrierichtungen des kristallinischen Gefüges verknüpft ist.

Auf die Elektronen der unvollständigen Niveaus, $N(443)$, $N(444)$, gehen die Absorptionslinien der dreiwertigen Ionen der seltenen Erden in festem oder gelöstem Zustand zurück (2). Unter der Einwirkung der äußeren Strahlung gehen diese Elektronen vom Grundquantenzustand oder einem ihm angenäherten Quantenzustand über in einen energetisch höheren Zustand. Die auf diese Weise erzeugten Absorptionslinien werden sich daher genau so verhalten wie die von den Gasatomen oder -ionen absorbierten Linien.

Die von einem Gasatom oder -ion in natürlichem Zustand ausgehenden monochromatischen Strahlen (und die Strahlen, die sie absorbieren) sind stets polarisiert (3): entweder geradlinig mit Schwingung parallel zur Achse des Gesamtmoments des Atoms (oder Ions) — innere Quantenzahl j, Übergang $\Delta j = 0$ — oder aber zirkular mit Rotation des Lichtvektors nach rechts und links in der zur Achse des Gesamtmoments des Atoms orthogonalen Ebene — Übergänge $\Delta j = \pm 1$ —. Die Frequenzen in den drei Fällen sind natürlich verschieden. Nur maskiert die chaotische Verteilung der Atome oder der Ionen diesen Anfangspolarisationszustand der Strahlung.

Führt man jedoch einen von außen her orientierend wirkenden Faktor ein (beispielsweise ein homogenes magnetisches Feld), so kann man mit Leichtigkeit den Anfangspolarisationszustand der Strahlung aufdecken, wobei die Polarisation diesmal in bezug auf die Richtung der Kraftlinien des Feldes erfolgt (Feldquantenzahl m, Übergänge $\Delta m = 0$, $\Delta m = \pm 1$).

Allgemein können wir in diesem Sinne sagen, daß ein Gas, welches der Wirkung eines (magnetischen oder elektrischen) Feldes unterworfen wird, das hinsichtlich einer Achse symmetrisch ist, polychroitisch ist, weil es in der zur Symmetrielinie des Feldes transversalen und longitudinalen Richtung verschiedene Spektren liefert, und bei den beiden Richtungen sind die Frequenzen der Strahlen, die man mit Analysatoren des Polarisationszustandes der emittierten oder absorbierten Wellen erblickt, nicht die gleichen.

Der Polychroismus der Kristalle, um die es sich hier handelt, kann uns daher die Orientierung der Ionen aufzeigen, welche die Knoten des Kristallgitters besetzen, wenn es gelingt, bei ihnen Polarisationserscheinungen nachzuweisen analog den Erscheinungen, die man von den Strahlen her kennt, die von einem Gas in einem hinsichtlich einer Achse symmetrischen, magnetischen oder elektrischen Feld emittiert oder absorbiert werden.

2. Tatsächlich findet man bei Praseodymsulfat-Pentahydrat (monokline Kristalle in Gestalt feiner Nadeln) (4) unter Beobachtung transversal zur Hauptachse des Kristalls in polarisiertem Licht nach zwei orthogonalen Richtungen hin (parallel und senkrecht zur Achse) die Strahlen ($\lambda_\parallel$ und $\lambda_\perp$) der Tabelle I (Fig. I, a) und b)).

Dreht man den Kristall in bezug auf den Polarisator, so treten die Linien des parallelen Spektrums zwischen den Linien des orthogonalen auf, wobei gleichzeitig deren Leuchtkraft gedämpft erscheint. Unter Beobachtung längs der Hauptachse treten die $\lambda_\perp$ entweder allein oder stärker als die $\lambda_\parallel$ auf, selbst wenn der Polarisator entfernt wird. Die Spuren der $\lambda_\parallel$ sind auf die Unvollkommenheit der Experimentiervorrichtung zurückzuführen. Wenn man die Kristalldicke noch mehr verringert, so sieht man tatsächlich, wie die Spuren dieser letzteren in höherem Maße schwächer werden als die vorhandenen $\lambda_\perp$.

Bei einer Temperatur nahe der von flüssiger Luft erhält man dieselben Polarisationserscheinungen, obwohl das Intensitätsverhältnis der Linien sich geändert hat und zahlreiche Strahlen eine starke Verschiebung nach dem Rot hin erleiden. Eine Linie scheint, besonders bei der Temperatur von flüssiger Luft, beiden Spektren gemein zu sein (λ 4728 Å); bis jetzt konnte noch nicht festgestellt werden, ob sie tatsächlich depolarisiert ist, ob sie einer besonderen Polarisationsrichtung angehört, oder endlich, ob sie in zwei voneinander getrennte Strahlungen auflösbar ist, die wie die anderen zueinander orthogonal polarisiert sind.

3. Mit Neodymbromat (Dicke ungefähr 0,2 mm, parallel oder senkrecht zur Hauptachse des monoklinen Kristalls gespaltene Blättchen bei gewöhnlicher Temperatur) erzielt man die Ergebnisse der kleinen Tabelle II im gelben Spek-

Tabelle I.

Absorptionsspektrum von Praseodymsulfat-Pentahydrat (natürlicher Kristall, Dicke von der Ordnung 0,5 mm).

Beobachtung transversal zur Achse bei gewöhnlicher Temperatur			Beobachtung transversal zur Achse bei der Temperatur der flüssigen Luft	
$\lambda_\parallel$	$\lambda_\perp$		$\lambda_\parallel$	$\lambda_\perp$
5991			**5997**	
	5975			**5979**
5931			5938	
	5903			**5908**
				5901
5982		I	**5892**	
	5877			5877
				5862
5785			5785	
	5748			**5748**
			5727	
			5240	
	5222	II		**5234**
5211			**5211**	
	4841			**4846**
			30	
4824		III	**4826**	
			24	
	4815			**4815**
				4809
4725			**4735**	
	4719			**4728**
	4704			**4707**
				4703
4693			**4696**	
		IV	4688	
	4675			4677
				4658
	4653			**4650**
			4621	
			4597	
			4589	

Im Violett findet sich dann noch eine fünfte Gruppe, die sehr kompliziert und schwer zu entziffern ist.

Tabelle II.

Gelbes Gebiet des Absorptionsspektrums von Neodymbromat bei gewöhnlicher Temperatur (Blättchen von ungefähr 0,4 — 0,2 mm Dicke).

Beobachtung transversal zur Achse		Longitudinalbeobachtung
$\lambda_\parallel$	$\lambda_\perp$	$\lambda_\perp$
5791		
5779		
	5754	**5754**
	5741	**5741**
5723		(5723) schwach

tralgebiet. Die Linien 5791 Å und 5779 Å des zur Achse parallelen Spektrums sind, obgleich von derselben Intensität wie die Linien 5754 Å und 5741 Å, aus dem Longitudinalspektrum vollständig verschwunden; man bemerkt nur eine schwache Spur der Linie 5723 Å (Fig. 2a) und b)).

In den anderen Spektralgebieten bei Laboratoriumstemperatur ist der Effekt weniger glänzend; bei der Temperatur von flüssiger Luft kann man jedoch erkennen, daß die zur Hauptachse des Kristalls normalen Strahlungen nicht mit den parallelen zusammenfallen oder zumindest anders aussehen. Während sie im einen der beiden Spektren fein auftreten, sind sie im anderen breit und hinsichtlich der Strahlungen des ersten Spektrums, die ihnen entsprechen, symmetrisch angeordnet (Fig. 3, a)).

Wegen der Analogie im Aussehen will ich hier gewisse Strahlen des blauen Spektralgebietes bei Praseodymsulfat-Oktohydrat anführen: sie scheinen in Tripletts oder Quadrupletts aufgespalten zu sein, die durch die Polarisation und die Anordnung, wenn nicht schon durch die relative Intensität der Linien in überraschender Weise an den klassischen transversalen Zeemaneffekt erinnern (Fig. 2 b)). Natürlich will ich mit der Anwendung dieses Ausdrucks nicht zur Interpretation meiner Beobachtungen übergehen, sondern sie lediglich mit Hilfe eines bekannten und anschaulichen Bildes beschreiben.

Beobachtet man die Bromatkristalle in natürlichem Zustand (ungefähr 1 mm Dicke), so sieht man, wie ein anderes Multiplett sehr feiner und ausgeprägter Strahlen erscheint, das mit dem vorhergehenden Multiplett überkreuzt auftritt ($\lambda_\parallel$ 5710, 5733, 5763, 5798 Å, $\lambda_\perp$ 5732, 5763 Å). Auf den ersten Blick hat es den Anschein, als verhalte es sich genau wie das Multiplett, von dem schon die Rede war und das bei sehr geringen Dicken isoliert erscheint; es ist mir jedoch nicht möglich, die Sache als sicher hinzustellen, und zwar infolge der Schwierigkeiten der Untersuchung bei Verwendung sehr unvollkommener Kristallproben.

4. Trotz der verschiedenen Vorbehalte, die ich bezüglich meiner Beobachtungen und deren Ergebnisse machen mußte, glaube ich den Schluß ziehen zu können, daß in den Spektren der dreiwertigen Ionen der seltenen Erden, die einem symmetrischen Kristallgitter angehören, folgende Frequenzen nachweisbar sind:

a) Frequenzen, die geradlinigen Schwingungen in der Richtung nahezu der Hauptkristallachse entsprechen;

b) Frequenzen, die sich im allgemeinen von den vorigen unterscheiden, deren Schwin-

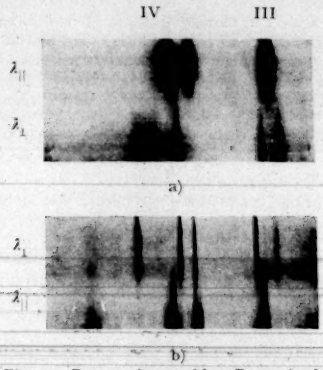


Fig. 1. Praseodymsulfat-Pentahydrat
Transversale Beobachtung
a) bei gewöhnlicher Temperatur (Gruppe III und IV auf Tabelle I),
b) bei einer Temperatur nahe der von flüssiger Luft (dieselben Gruppen).

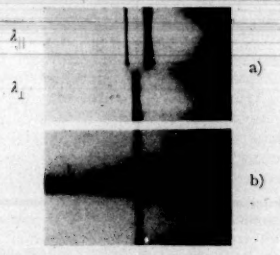


Fig. 2. Neodymbromat
a) Transversale Beobachtung ($\lambda_{\parallel}$, $\lambda_{\perp}$).
b) Longitudinale Beobachtung ($\lambda_{\perp}$).

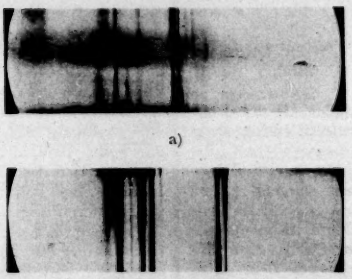


Fig. 3.
a) Neodymbromat bei einer Temperatur nahe der von flüssiger Luft (grünes Gebiet).
b) Praseodymsulfat-Oktohydrat bei einer Temperatur nahe der von flüssiger Luft (blaues Gebiet).

gungen sich in der zur Hauptachse nahezu orthogonalen Ebene vollziehen, und die ferner in dieser Ebene stets in zwei geradlinige Schwingungen zerlegbar sind, welche zueinander senkrecht stehen und gleiche Intensität aufweisen.

Die Frequenzen, die von Zirkularwellen absorbiert werden könnten, wenn das Lichtbündel den Kristall in zweckdienlicher Richtung durchquert, müssen unter denen von Typus b gewählt werden.

Leider gestatten es die zweiachsigen Kristalle nicht, die mir in diesem Augenblick allein zur Verfügung stehen, die zur Fortsetzung dieses Teiles der Untersuchung notwendigen Bedingungen herzustellen; übrigens glaube ich nicht, daß auf diese Weise positive Ergebnisse erzielt werden könnten, selbst nicht bei Verwendung einachsiger Kristalle unter Longitudinalbeobachtung.

Bei den einachsigen Kristallen unterschied Henri Becquerel ein ordentliches und ein außerordentliches Spektrum (5). Diese beiden Spektren weisen zwar gemeinsame Linien auf, jedoch finden sich unter diesen Linien manche besonders intensive im außerordentlichen Spektrum, während andere wiederum nur im ordentlichen auftreten. Diese letzteren entsprechen hinsichtlich der Symmetrieachse des Kristalls normalen Schwingungen, und man beobachtet sie selbst ohne Analysator, wenn man das Licht durch den Kristall in der Längsrichtung hindurchgehen läßt; die ersteren hingegen entsprechen Schwingungen parallel zur Achse.

Selbst ohne eine direkte Untersuchung der von Henri Becquerel erforschten einachsigen Kristalle glaube ich nicht, daß die Behauptung verfrüht ist, nämlich die von mir eingeführte Unterscheidung bezüglich der bei den zweiachsigen Kristallen beobachteten Strahlungen gelte ebensogut für die von Henri Becquerel untersuchten einachsigen; die beiden Spektren gemeinsamen Linien hängen vor allem von den Experimentierbedingungen ab (große Dicke der Blättchen, den Kristall nicht parallel durchquerendes Licht usw.).

Tatsächlich aber haben weder Henri Becquerel noch Jean Becquerel in Verfolg ihrer Forschungen über die magnetooptischen Erscheinungen, die bei den natürlichen einachsigen Kristallen, welche mit Spuren seltener Erden affiziert sind, auftreten, je etwas beobachtet, was die Hypothese rechtfertigen könnte, die eventuelle und wahrscheinliche zirkulare Polarisation der zur Achse normalen Strahlen sei in dem einen äußeren Feld nicht unterworfenen Kristall „definiert".

Unter normalen Bedingungen kann der Charakter der Ionenabsorption je nach den in einem bestimmten Sinn (rechts- oder linksläufig) zirkularen Wellen in den Kristallen maskiert sein durch die Anwesenheit von Ionen in gleichen, entgegengesetzt disponierten Anfangs- und Endenergiezuständen. Wir wissen beispielsweise, daß in einem hinsichtlich einer Achse symmetrischen elektrischen Feld die Quantenübergänge $m \rightarrow (m-1)$, $-m \rightarrow (m-1)$ zwei Zirkularwellen von gleicher Frequenz entsprechen, von denen die eine von rechts nach links, die andere von links nach rechts gerichtet ist (7).

Jean Becquerel stellte jedoch bei transversaler Beobachtung fest, daß die meisten Strahlen des ordentlichen Spektrums der einachsigen Kristalle (Schwingungen in der zur kristallographischen Achse normalen Ebene) sich in ein einfaches, symmetrisches Dublett zirkularer Schwingungen — die eine rechts und die andere links — aufspalten, wenn man den Kristall in ein Magnetfeld mit der Achse parallel zu den Kraftlinien bringt. Das ist genau das, was man zu erwarten hat, wenn man einen doppelten Zirkularoszillator, d. h. der sich aus einem Rechtsrotator, welcher einem Linksrotator übergeordnet ist, zusammensetzt, der Einwirkung eines homogenen Magnetfeldes unterwirft, wobei die Rotationsebene zu den Kraftlinien des Feldes normal liegt. Die Linien des parallelen Spektrums hingegen treten im allgemeinen in unsymmetrische Dubletts aufgespalten auf oder aber erleiden eine Verschiebung nach einem der beiden Enden des Spektrums hin.

5. Die Anordnung der Lichtvektoren in einer zu einer im voraus festgelegten Richtung orthogonalen Ebene und diese zuletzt angeführten Erwägungen begünstigen die Vermutung, daß die Strahlen vom Typus b im Ion längs der Kristallachse von zirkular polarisierten Wellen absorbiert werden können. Dieser Umstand, zusammen mit dem bereits festgestellten Vorhandensein geradlinig polarisierter Strahlungen, gestattet uns die Annahme, daß die Ionen im Innern des Kristallgitters, das Symmetrie aufweist, oft sehr einfach orientiert sind; in den einachsigen Kristallen hätte demnach die Orientierungsachse die Richtung der kristallographischen Achse, das heißt, parallel entweder der Achse des Gesamtmoments des Ions oder der auf ein innermolekulares Feld sich beziehenden Achse; bei den beobachteten zweiachsigen Kristallen kann man behaupten, daß es Ionen gibt, welche dieselbe Orientierung hinsichtlich der Hauptkristallachse aufweisen, ohne daß damit im Augenblick gesagt sein soll, daß nicht vielleicht auch noch andere Orientierungsmöglichkeiten vorhanden sein könnten.

Auf jeden Fall ist die Orientierung, von der

hier die Rede ist, keine absolute, und zwar infolge der thermischen Bewegungen der Elemente des Kristallgitters.

P. Debye (9) führt die Hypothese einer Orientierungsenergie der Moleküle ein, deren Natur nicht bestimmt wird, um auf thermodynamischem Wege die Weißsche Korrektion des Gesetzes von Curie über die magnetische Suszeptibilität der paramagnetischen Substanzen zu erklären. Diese Energie dominiert mit der thermischen Bewegung über die Molekularorientierung im Augenblick der Magnetisierung.

Das Vorhandensein einer molekularen Orientierungsenergie in den Kristallen erscheint natürlich, und zwar auf Grund des Gefüges selbst, dem die Moleküle angehören. Die aus meiner Arbeit gezogenen Schlüsse enthalten weitere Unterlagen für ihre Existenz; überdies geht aus ihnen hervor, daß die Orientierung nicht nur für das Molekül als Elementareinheit charakteristisch ist, sondern auch für dessen Aufbauelemente, im besonderen für dessen Kation im Gesamtkomplex des kristallinischen Gefüges. Diese Tatsache steht in Übereinstimmung mit dem, was man über die magnetische Suszeptibilität der Anionen weiß; im Vergleich zu der Suszeptibilität der Kationen der seltenen Erden (10) kann man sie im allgemeinen vernachlässigen; infolgedessen muß bei dem Korrektionsausdruck des Curie-Weißschen Gesetzes die Orientierungsenergie der Kationen vorwiegen.

Die Beobachtungen über den Polychroismus der Kristalle der Salze der seltenen Erden werden einst auch den Schlüssel zur Deutung der komplexen Absorptionsspektren der farbigen Ionen der seltenen Erden liefern können, wenn die Natur und der Ursprung der Orientierungsenergie erforscht sind.

Füt den Augenblick können wir nur sagen, daß, wenn x eine auf die Orientierung des Ions bezügliche Quantenzahl ist ($x = j$ oder $x = m$), die geradlinig polarisierten Strahlungen dem Übergang $\Delta x = 0$ und die zirkular polarisierten $\Delta x = \pm 1$ entsprechen, und zwar unter Koinzidenz der Wellen $x \rightarrow (x - 1)$ und $-x \rightarrow -(x - 1)$.

Diese zuletzt angeführte Tatsache, die Orientierungsrichtung selbst und gewisse spektroskopische Beobachtungen bezüglich der Variationen der Spektren seltener Erden unter verschiedenartigen Bedingungen scheinen auf die Anwesenheit eines elektrischen Molekularfeldes hinzuweisen, das im kristallographischen Sinne hinsichtlich der Hauptkristallachse symmetrisch ist; dies steht auch in Übereinstimmung mit den neuesten Ansichten über die Natur des innermolekularen Feldes (11), das von Weiß angenommen wurde, um die Korrektion an dem einfachen Curieschen Gesetz über die magnetische Suszeptibilität der paramagnetischen Substanzen zu erklären.

Ich behalte mir vor, auf den Gegenstand zurückzukommen, wenn die Voruntersuchungen, welche im Mittelpunkt dieser Ausführungen standen, vervollständigt und erweitert werden können.

(Aus dem Französischen von stud. phil. Walther Hinz.)

Literatur.

1) Ann. de Chimie et Physique VI. S. 170, 1888; siehe auch Dufet, Bulletin de la Société Française de Minéralogie **24**, 373, 1901.
2) Ladenburg, Naturwiss. **8**, 5, 1920.
3) F. Hund, Linienspektren und periodisches System der Elemente. Berlin 1927.
4) Groth, Chemische Kristallographie, Bd. 2.
5) a. a. O.
6) Le Radium **4**, 49, 107, 328, 1907; **5**, 5, 227, 1908; siehe auch H. du Bois und G. J. Elias, Ann. d. Phys. **27**, 233, 1908.
7) Geiger und Scheel, Handbuch der Physik, Abschnitt über „Quanten" von M. Pauli, **23**, Berlin 1926.
8) a. a. O.
9) P. Debye, Physik. Zeitschr. **27**, 67, 1926; B. Cabrera, Journal de Physique et le Radium, **8**, 257, 1927.
10) H. Decher, Ann. d. Phys. **79**, 324, 1926.
11) Marx, Handbuch der Radiologie, Bd. 6, Abschnitt von P. Debye, Leipzig 1924; Weiß und Foex, Le Magnetisme. Paris 1926.

Ferrara, Mai 1928.

(Eingegangen 25. Mai 1928.)

Über die freie Weglänge des Moleküls und den Koeffizienten der inneren Reibung in fluiden Stoffen.

Von N. Gerasimov.

Die Zahl der Stöße, welche die Moleküle auf 1 cm² Wand (des Gefäßes, in welchem sich das Gas befindet) im Laufe einer Sekunde ausüben, ist proportional $\frac{p}{m\,c}$, wo

p — der Gasdruck,
m — die Molekül-Masse,
c — ihre durchschnittliche Geschwindigkeit ist.

Die Oberfläche eines Moleküls ist πd^2. Letzteres muß längere Zeit eine mittlere Lage beibehalten, wie es z. B. bei Teilchen von Kolloiden stattfindet. Jeder Stoß muß in kurzer Zeit von der entgegengesetzten Seite durch einen anderen gleichen Stoß kompensiert werden, daher muß die Zahl der Stöße, welche 1 cm² Oberfläche des

Moleküls im Laufe einer Sekunde empfängt, proportional $\frac{p}{mc}$ sein. Infolgedessen erfährt das Molekül in einer Sekunde

$$z = k_1 \pi d^2 \frac{p}{mc} \text{ Stöße}^1);$$

das ist die Stoßzahl des Moleküls.

Multiplizieren wir diesen Ausdruck mit der bekannten Gleichung

$$\frac{N m c^2}{3RT} = 1,$$

so erhalten wir

$$z = k_2 \cdot \pi d^2 N c \frac{p}{RT}.$$

Benutzen wir die Zustandgleichung des Gases in der Form[2]) $p(v-b) = RT$, so erhält man

$$z = k_2 \pi d^2 n c \cdot \frac{v}{v-b}.$$

Daraus für die Weglänge

$$L = k_3 \cdot \frac{1}{\pi d^2 n} \cdot \frac{v-b}{v}.$$

Bei großer Verdünnung geht die Gleichung in

$$L = k_3 \cdot \frac{1}{\pi d^2 n}$$

über.

Nimmt man an, daß b proportional dem Eigenvolum des Moleküls $\frac{\pi d^3}{6}$ ist, so erhält man

$$L = k \cdot d \cdot \frac{v-b}{b} \qquad (1)$$

Zu einem ähnlichen Ausdruck gelangen wir auch auf anderem Wege, analog der Ableitung der Zustandsgleichung von Reinganum.

Wie bekannt, muß jede wissenschaftliche Ableitung der Zustandsgleichung auf der Virialgleichung von Clausius

$$V_{Ab} + V_{An} + 3RT = 3pv \qquad (2)$$

fußen.

Hierbei ist unter

V_{Ab} — das Virial der Abstoßungskräfte

V_{An} — das Virial der Anziehungskräfte verstanden, während das Virial, genau genommen

$$\Sigma (X_x + Y_y + V_z) \text{ ist.}$$

Diese Summe wird auf alle Moleküle des Fluides ausgedehnt, wobei X, Y, Z die Komponenten der momentanen Kräfte sind, welche auf die Moleküle wirken, und x, y, z ihre Koordinaten.

1) k_1 ist ein Zahlenkoeffizient, ebenso wie k_2; k_3; k.

2) Also eine Abwesenheit innerer Anziehungskräfte vorausgesetzt.

Wenn zwei Moleküle mit der Kraft S_ϱ aufeinander wirken, ist es nicht schwer zu beweisen, daß für dieses Paar das Virial gleich $S_\varrho \cdot \varrho$ wird, wo ϱ — der Abstand der Molekülzentren ist (Fig. 1).

Um das Virial der gegebenen Kräfte zu bilden, genügt es, die Zahl der Paare n_ϱ festzustellen, ein Produkt

$$n_\varrho \cdot S_\varrho \cdot \varrho$$

zu bilden und alle solche Produkte zu summieren

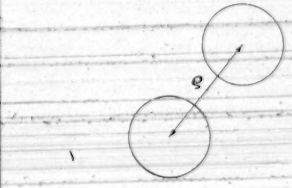


Fig. 1.

in den Grenzen, in welchen diese Größe variiert werden kann, oder, mit anderen Worten, die Summierung

$$\Sigma n_\varrho \cdot S_\varrho \cdot \varrho$$

auszuführen.

Um das Virial der Abstoßungskräfte zu bilden, müssen wir die Zahl der Paare, zwischen welchen diese Kräfte wirken, feststellen, zu welchem Zwecke wir die Stoßzahl der Moleküle in der Zeiteinheit zu Hilfe nehmen[1])

Nennen wir die Stoßzahl der Moleküle z, so wird die ganze Zahl der Stöße aller Gasmoleküle im Laufe einer Sekunde gleich sein Nz, und folglich finden im Zeitraum dt

$$N \cdot z \cdot dt$$

Stöße statt.

Daher wird die Anzahl der Molekülpaare, die sich im Laufe der Zeit dt bis zum Berühren nähern

$$\frac{1}{2} N z dt$$

sein.

In diesem Zeitraum werden die Moleküle jedes dieser Paare sich annähernd eine Strecke gleich $d\varrho$, die sie voneinander trennt, oder eine kleinere durchlaufen. Im selben Zeitraum dt werden in allen den Paaren, deren Zusammenstoß schon im vorangegangenen Zeitraum dt sich abspielte, die Moleküle sich voneinander entfernen und die gleiche Strecke $d\varrho$ in entgegen-

1) Hierbei ist zu bemerken, daß in diesem Falle das Resultat der Ableitung unabhängig von der Anwesenheit der Anziehungskräfte ist.

gesetzter Richtung durchlaufen, daher wird die Anzahl der Paare, bei welchen die Zentren auf einer größeren Entfernung als der molekuläre Durchmesser d und kleineren als $d + d\varrho$ befinden

$$2 \cdot \frac{1}{2} N z \, dt = N \cdot z \cdot dt .$$

Setzen wir die durchschnittliche Geschwindigkeit, mit welcher die Zentren der Moleküle sich nähern,

$$\bar{c}_\varrho = \frac{d\varrho}{dt}$$

so

$$N \cdot z \cdot dt = \frac{Nz}{\bar{c}_\varrho} \cdot \frac{d\varrho}{dt} \cdot dt = \frac{Nz}{\bar{c}_\varrho} \cdot d\varrho = \frac{Nz}{\bar{c}_0} \cdot \frac{\bar{c}_0}{\bar{c}_\varrho} \cdot d\varrho$$

wo $\bar{c}_\varrho$ die mittlere relative Geschwindigkeit ist.

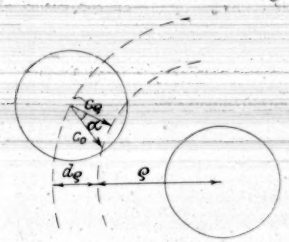


Fig. 2.

Aus der Fig. 2 ist zu ersehen, daß

$$\frac{c_0}{c_\varrho} = \frac{1}{\cos \alpha} .$$

Der Mittelwert dieser Größe, in den Grenzen von $\alpha = \frac{\pi}{2}$ bis 0, ergibt sich wie weiter gezeigt wird zu

$$\left(\frac{1}{\cos \alpha}\right)_{\text{Mittl.}} = 2 .$$

Diesen mittleren Wert leiten wir ab unter der Voraussetzung, daß alle parallelen Richtungen der relativen Geschwindigkeit gleichwahrscheinlich sind. Zur Bestimmung des Mittelwertes $\frac{1}{\cos \alpha}$ betrachten wir ein Flächenelement $2\pi r \cdot dr$ (Fig. 3), das einem Werte von α entspricht; es ist somit der

$$\frac{2\pi r \cdot dr}{\pi d^2}$$

Teil der ganzen Menge aller möglichen α. Da aber

$$r = d \cdot \sin \alpha ; \quad dr = d \cdot \cos \alpha \cdot d\alpha ,$$

so ist

$$\frac{2\pi r \cdot dr}{\pi d^2} = \frac{2\pi d \cdot \sin \alpha \cdot d \cdot \cos \alpha \cdot d\alpha}{\pi d^2} = 2 \sin \alpha \cdot \cos \alpha \cdot d\alpha$$

und

$$\left(\frac{1}{\cos \alpha}\right)_{\text{Mittl.}} = \int_0^{\pi/2} 2 \sin \alpha \cdot \cos \alpha \cdot \frac{1}{\cos \alpha} \cdot d\alpha =$$

$$= 2 \int_0^{\pi/2} \sin \alpha \cdot d\alpha = -2 \left[\cos \alpha\right]_0^{\pi/2} = 2 .$$

Es ist also

$$\frac{c_0}{c_\varrho} = 2$$

und die zu ermittelnde Anzahl der Paare

$$\frac{Nz}{c_0} \cdot \frac{c_0}{c_\varrho} \cdot d\varrho = 2 \frac{Nz}{c_0} \cdot d\varrho .$$

Wenn wir jedes Molekül zwischen zwei Kugelflächen mit dem Halbmesser d bzw. $d + d\varrho$ einschließen, so werden die Zentren der Molekülpaare sich in der so erhaltenen Kugelhülle befinden, wobei das Potential der Abstoßungskräfte für dieses Volum gleich Null ist. Am Anfang des Zusammenstoßes wird der Abstand der Molekülzentren kleiner als d sein, sie werden in solchem Falle im Volumen der Kugelhüllen mit den Halbmessern d und $d - d\varrho$, bzw. $d - d\varrho$ und $d - 2\,d\varrho$ usf. gelangen, bis endlich die Abstoßungskräfte die kinetische Energie des Molekülpaares überwiegen. Da die Strecke $d\varrho$ im Vergleich zum Durchmesser d verschwindend

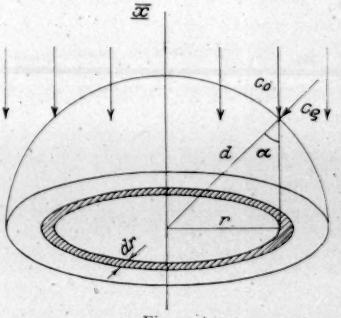


Fig. 3.

klein ist und da die Abstoßungskräfte sehr schnell anwachsen, können wir alle diese Kugelhüllen-Volumen als einander gleich annehmen.

Jedes dieser Volumen wird ein für dasselbe charakteristisches Abstoßungskräftepotential besitzen, welches gleich[1])

$$-\frac{1}{m} \int_\varrho^d S_\varrho \cdot d\varrho .$$

1) Lehrbuch der phys. Chemie Prof. Dr. K. Jellinek, Bd. II, S. 163. Verlag 1915.

Daher wird die Zahl der Molekülpaare, welche sich im Bereich des gegebenen Potentials befinden, nach dem Boltzmann-Maxwellschen Gesetz gleich sein

$$n_\varrho = 2 \cdot \frac{Nz}{c_0} \cdot e^{-\frac{3}{mc^2}\int_v^d S_\varrho \cdot d\varrho} \cdot d\varrho .$$

Daraus folgt für das Virial der Abstoßungskräfte

$$V_{\mathrm{Ab}} = \sum_{\varrho=d-b}^{\varrho=d} n_\varrho \cdot S_\varrho \cdot \varrho$$

$$= 2\frac{Nz}{c_0}\int_{d-b}^{d} S_\varrho \cdot \varrho \cdot e^{-\frac{3}{mc^2}\int_v^d S_\varrho \cdot d\varrho} \cdot d\varrho$$

$$= \frac{2Nzd}{c_0}\int_{d-b}^{d} e^{-\frac{3}{mc^2}\int_v^d S_\varrho \cdot d\varrho} \cdot S_\varrho \cdot d\varrho .$$

(Infolge der Enge der Integrationsgrenzen kann ϱ als d vor das Integrationszeichen genommen werden.)

Dieses Integral läßt sich leicht durch die Substitution

$$\int_v^d S_\varrho \cdot d\varrho = y$$

lösen.

Dabei erhalten wir

$$V_{\mathrm{Ab}} = 2\frac{zd}{c_0} \cdot \frac{Nmc^2}{3} = \frac{2zd}{c_0} \cdot RT .$$

Setzt man diesen Wert in die Virial-Gleichung (2) ein, so bekommen wir

$$2\frac{z}{c_0} \cdot d \cdot RT + 3RT = 3pv - V_{\mathrm{An}},$$

woraus folgt, daß

$$RT = \frac{v}{1 + \frac{2}{3}\frac{z}{c_0} d} \cdot \left(p - \frac{V_{\mathrm{An}}}{3v}\right)$$

$$= (v - b)(p + P)$$

und

$$v - b = \frac{v}{1 + \frac{2}{3}\frac{z}{c_0} d}$$

oder

$$z = \frac{3}{2}\frac{c_0}{d} \cdot \frac{b}{v-b} = \frac{3}{2}\frac{c_0}{c} \cdot \frac{1}{d} \cdot \frac{b}{v-b} \cdot c \text{ ist.}$$

Folglich ist die freie Weglänge

$$L = \frac{2}{3}\frac{c}{c_0} \cdot d \cdot \frac{v-b}{b} \quad [1]) \qquad (3)$$

1) Im Falle gleichzeitiger Berührung von 3, 4 usw. Molekülen, läßt sich unschwer erkennen, daß die Gleichung (3) durch die Formel

$$L = \frac{2}{3}\frac{z_0}{z} \cdot \frac{c}{c_0} \cdot d \cdot \frac{v-b}{b}$$

ersetzt werden muß, wo z_0 — die Anzahl der Berührungen und z — die Anzahl der Zusammenstöße ist; da aber eine gleichzeitige vielfache Berührung wenig wahrscheinlich ist, so kann praktisch $\frac{z_0}{z} = 1$ angenommen werden.

Die Formeln, die Reinganum für die Größe „b" und die Weglänge erhalten hat, entsprechen vollständig der in dieser Gleichung (3) gegebenen Funktion. Nach der Zustandsgleichung Reinganums ist

$$\left[p + \frac{a}{v^2}\psi(T)\right] \cdot \frac{v}{1 + \frac{2}{3}\frac{\pi d^3 N}{v} e^{\frac{C}{T}}} = RT .$$

Für die Weglänge leitete er folgende Formel ab

$$L = \frac{v}{\sqrt{2}\pi d^2 N e^{\frac{C}{T}}} .$$

Vergleichen wir unsere Formel der Weglänge, in der wir $\frac{c}{c_0} = \frac{1}{\sqrt{2}}$ substituiert haben, mit der von Reinganum, so ergibt sich

$$\frac{2}{3\sqrt{2}} \cdot d \cdot \frac{v-b}{b} = \frac{v}{\sqrt{2}\pi d^2 N e^{\frac{C}{T}}} .$$

Wenn wir diese Gleichung nach b auflösen und die Differenz $v - b$ bilden, so ist

$$v - b = \frac{v}{1 + \frac{2}{3}\frac{\pi d^3 N}{v} e^{\frac{C}{T}}}$$

Dieser Ausdruck entspricht vollständig der obengenannten Reinganumschen Beziehung; da ich aber die Zahlenkoeffizienten auf ganz anderer Grundlage bestimmt habe, als es Reinganum macht, so bekräftigt die erhaltene Übereinstimmung die Richtigkeit meiner Annahmen.

Für die Formel der Weglänge kann der Koeffizient der inneren Reibung der Prüfstein ihres Wertes sein. Alle bis jetzt aufgestellten Formeln waren nur bei verdünnten Gasen verwendbar, — die von mir erhaltene Formel muß universell sein. Sie erklärt in der Tat die charakteristischen Eigenschaften dieser Größe sowohl für Gase, als auch für Flüssigkeiten.

Selbst die Formel des Koeffizienten der inneren Reibung, welche von Maxwell gegeben, ist nur für verdünnte Gase gültig, so daß wir die Ableitung Maxwells abändern müssen, um sie universell zu gestalten.

Die Geschwindigkeit, mit der die Bewegungs-

größe[1]) im Gas sich verteilt, ist größer als die Geschwindigkeit der Diffusion des Stoffes, da beim Zusammenstoß der Moleküle „die Bewegung" aus dem Zentrum des anstoßenden ins Zentrum des angestoßenen Moleküls, sozusagen, überspringt. In diesem Sinne kann man über „Bewegungsfluß" und „Weglänge der Bewegung" sprechen in Gegensatz zum „Stofffluß" und zur „Weglänge des Stoffes" oder des „Moleküls".

Wenn durch die gegebene Fläche $n\xi_x$ Bewegungszentren durchströmen und

n — Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit

ξ_x — Strömungsgeschwindigkeit „der Bewegung" in Richtung der Achse, welche normal zu dieser Fläche ist,

so wird $n\xi_x$ der Bewegungsfluß sein.

Zur Vereinfachung nehmen wir an, daß die Geschwindigkeiten aller Gasmoleküle gleich sind und gleiche Komponenten nach X, Y, Z besitzen, so daß

$$c_x^2 + c_y^2 + c_z^2 = 3c_x^2 = c^2; \quad c_x = \frac{c}{\sqrt{3}}.$$

Der Gasdruck ist gleich dem Produkt des „Bewegungsflusses" und der „Bewegungsgröße", welche jedem „Bewegungs"-Zentrum entspricht.

$$n\xi_x \cdot mc_x = p + P = \frac{RT}{v-b} = \frac{Nmc^2}{3(v-b)}$$

$$= nmc_x^2 \cdot \frac{v}{v-b}.$$

Daraus wird

$$\underline{\xi_x = c_x \cdot \frac{v}{v-b}} \qquad (4)$$

oder mit anderen Worten die Geschwindigkeit der Fortbewegung der „Bewegungs"-Größe im Gase ist $\frac{v}{v-b}$ mal größer als die Geschwindigkeit der Fortbewegung des Stoffes ist.

Dieser Satz, welcher sehr wichtig bei Anwendung auf einen Stoff im verdichteten Zustande ist, wurde zu allererst von G. Jäger[2]) angezeigt und von Kamerlingh-Onnes bei Ableitung der Formel der Verdampfungswärme angewandt.

Die mittlere „Weglänge" des Stoffes — ist der Abstand zwischen zwei Zusammenstößen. Die mittlere „Bewegungs"-Weglänge ist diejenige Strecke, auf welche die Bewegung zwischen zwei Zusammenstößen im Mittel weitergegeben wird.

(Um das zu veranschaulichen, wollen wir ein Schema — zwei Kugeln — wählen [Fig. 4].) Die erste Kugel empfängt den Impuls im Punkte A

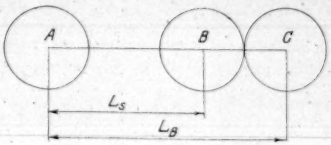


Fig. 4.

und übergibt ihn der zweiten im Punkte C, wobei sie selbst im Punkte B stehen bleibt.

In ähnlicher Weise, wie der „Stoff" den Weg $L_{\text{Stoffes}} = L_S$, läuft, durchläuft „die Bewegung" den $L_{\text{Bewegungs}} = L_B$, so daß es selbstverständlich ist, daß

$$\frac{L_B}{L_S} = \frac{\xi}{c},$$

woraus folgt, daß

$$\underline{L_B = L_S \cdot \frac{v}{v-b}}, \qquad (5)$$

d. h. die Weglänge „der Bewegung" ist $\frac{v}{v-b}$ mal größer als die Weglänge des Stoffes.

Ausgehend von diesen Sätzen leiten wir die Formel für den Koeffizienten der inneren Reibung auf folgende Weise ab: Nehmen wir an, daß der

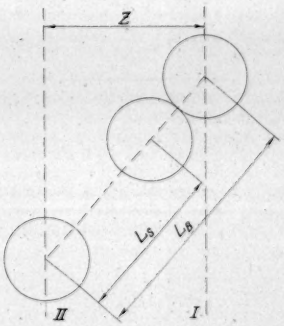


Fig. 5.

fluide Stoff, als Ganzes, sich in der Richtung der Achse U bewegt (Fig. 5), wobei die Geschwindigkeit u seiner einzelnen Schichten nach der Richtung z, welche vertikal zu U ist, abnimmt.

1) Unter dieser Benennung verstehen wir das Produkt aus der molekulären Masse und ihrer Geschwindigkeit.

2) Wiener Berichte IIa, **105**, 15—21, 1896, und Zeitschr. f. phys. Chemie **93**, 276, 1919.

Die Bewegungsgröße, welche von der Fläche I zur Fläche II vermittels eines Moleküls übergeben wird, ist

$$m \cdot \frac{du}{dz} \cdot z .$$

Die volle Bewegungsgröße aber, welche die Fläche II in einer Sekunde von seiten der rechts und links in der Weite z liegenden Flächen aufnimmt, gleicht dem „Bewegungsflusse", multipliziert mit dieser Größe.

$$n \xi_z \cdot m \cdot \frac{du}{dz} \cdot z .$$

Diese Bewegungsgröße gleicht infolge der Beharrung des Prozesses der auf die Fläche II wirkenden Reibungskraft

$$n \xi_z \cdot m \frac{du}{dz} \cdot z = \eta \cdot \frac{du}{dz} .$$

Daraus folgt, daß

$$\eta = n \xi_z \cdot m z .$$

Weil nun z die Projektion der Strecke ist, auf welcher „die Bewegung" übergeben wird, so gilt (nach der Form 5) daß

$$z = L_B \cdot \frac{c_z}{c} = L_S \cdot \frac{c_z}{c} \cdot \frac{v}{v - b}$$

ist.

Außerdem, ist, wie es oben schon erwähnt worden (Form 4)

$$\xi_z = c_z \cdot \frac{v}{v - b} ,$$

weshalb

$$\eta = n m \frac{c_z^2}{c} L_S \left(\frac{v}{v - b} \right)^2$$

oder, weil $3 c_z^2 = c^2$,

$$\eta = \frac{n m c}{3} \cdot L_S \cdot \left(\frac{v}{v - b} \right)^2 . \qquad (6)$$

Bei großer Verdünnung gibt diese Formel die schon bekannte Gleichung

$$\eta = \frac{m n c}{3} L_S .$$

Wenn wir unsere Ableitung in Übereinstimmung mit dem Maxwellschen Verteilungsgesetze durchgeführt hätten, so hätte sich nur der Zahlenkoeffizient[1]) verändert und die Formel wäre

$$\eta = 0{,}35028\, n m \bar{c} L_S \left(\frac{v}{v - b} \right)^2 .$$

Da aber nach unserer Ableitung (Formel 3)

$$L_S = \frac{2}{3} \frac{\bar{c}}{c_0} \cdot d \cdot \frac{v - b}{b}$$

ist, so bekommen wir unter der Annahme, daß

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = \frac{1}{\sqrt{2}} ,$$

$$\eta = 0{,}35028 \frac{\sqrt{2}}{3} \cdot d \cdot M \bar{c} \cdot \frac{v}{b (v - b)} .$$

Da aber

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{RT}{M}} = 14600 \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2} ,$$

so ist

$$\eta = 0{,}35028 \frac{\sqrt{2}}{3} \cdot 14600 \cdot M^{1/2} \cdot d \cdot \frac{v}{b (v - b)} \cdot T^{1/2}$$

oder

$$\eta = 2410{,}8 \cdot d \cdot M^{1/2} \cdot \frac{v}{b (v - b)} \cdot T^{1/2} . \qquad (7)$$

In dieser Formel wird der Reibungskoeffizient durch die Größe b bestimmt, welche wir uns als Funktion des Volumens und der Temperatur vorstellen.

Die einfachste Voraussetzung ist die, daß b eine Konstante ist. Es stellt sich heraus, daß eine solche Annahme die Temperaturabhängigkeit des Reibungskoeffizienten der Flüssigkeiten zu erklären erlaubt.

Ein äußerst interessantes Beispiel in dieser Hinsicht ist Quecksilber.

Die Werte der Reibungskoeffizienten des flüssigen Quecksilbers bei verschiedenen zwischen 0 und 340° C liegenden Temperaturen[1]) sind

0°	—	0,01684	v. Schweidler
20°	—	0,01589	—
99°	—	0,01227	S. Koch
196,7°	—	0,01018	—
282°	—	0,009499	—
340,1°	—	0,008975	—

Nehmen wir an, daß b = konst, so ergibt die Formel (7)

$$\eta = k \cdot \frac{v}{v - b} \cdot T^{1/2} . \qquad (8)$$

Berechnet man mit den Werten für 0°—20° die Konstanten, so ergibt sich

$$b \text{ cm}^3/\text{gr} = 0{,}070928$$

$$k = A \cdot 5 \cdot 560 \cdot 7901 .$$

Mittels dieser Konstanten für höhere Temperaturen ergibt die Extrapolation

$$\eta_{196{,}7} = 0{,}01138 \quad \eta_{340} = 0{,}009650 .$$

Außerdem wäre zu bemerken, daß

1. das spezifische Gewicht b zu 14,1 errechnet ist, während für das spezifische Gewicht von festem Quecksilber experimentell bei —38,85° C zu 14,193 gefunden wurde.

1) Nach Reinganum: Siehe Lehrb. d. phys. Chemie Prof. Dr. K. Jellinek Bd. II, S. 282. Stuttgart 1915.

1) Lehrbuch der phys. Chemie Prof. Dr. K. Jellinek Bd. I, S. 595. Stuttgart 1915.

2. J. Traube[1]) erhält mit Hilfe der van der Waalsschen Gleichung

t	b cm³/gr
0°	0,0703
50°	0,0704
100°	0,0705 im Mittel 0,0707
200°	0,0707
300°	0,0710
360°	0,0712.

Endlich erklärt die Formel (8) die Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten vom Druck.

Wenn wir die Richtigkeit der van der Waalsschen Zustandsgleichung annehmen und

$$\frac{\eta}{\eta_k} = \varepsilon, \quad \frac{p}{p_k} = \pi, \quad \frac{v}{v_k} = \omega, \quad \frac{T}{T_k} = \tau$$

setzen, so erhalten wir die Formel (8) in folgender Form

$$\varepsilon = \frac{2\omega}{3\omega - 1}\tau^{1/2}.$$

Nehmen wir die Zustandsgleichung

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)(3\omega - 1) = 8\tau$$

und eliminieren aus diesen beiden Gleichungen die Größe ω, so wird

$$\pi = \left(\frac{3}{2}\frac{\varepsilon}{\tau^{1/2}} - 1\right)8\tau - 27\left(1 - \frac{1}{\frac{3}{2}\frac{\varepsilon}{\tau^{1/2}}}\right)^2 \qquad (9)$$

Auf Grund dieser Formel ergibt sich:

	$\tau = 1{,}00$	$\tau = 0{,}96$	$\tau = 1{,}03$
$\varepsilon = 0{,}5$	$\pi = -5{,}000$	$\pi = -4{,}398$	$\pi = -5{,}511$
0,6	−1,133	−0,818	−1,369
0,7	0,339	0,422	0,256
0,8	0,850	0,821	0,861
0,9	—	0,883	1,056
1,0	1,000	0,847	1,113
1,1	—	0,817	1,154
1,2	1,067	0,847	1,236
1,3	—	0,947	1,381
1,4	1,392	1,127	1,599
1,6	2,013	1,710	2,250
1,8	2,896	2,561	3,162

Auf Zeichnung (6) sind diese Resultate graphisch dargestellt.

Wenn wir diese Kurven mit den Versuchskurven[2]) von Phillips (Reibung von CO_2) (Fig. 7) vergleichen, überzeugen wir uns von der vollen qualitativen Ähnlichkeit mit letzteren, was beweist, daß die physikalische Natur der Kurven mittels unserer Formel sich vollständig erklären läßt.

Was die quantitative Seite unserer Frage anbetrifft, so gelangen wir zu keiner Übereinstimmung, weil die van der Waalssche wie auch unsere Formel (8) nur Näherungsformeln sind. (Zum Vergleich mit Versuchskurven ist auf der Fig. 6 eine, nämlich die Versuchskurve für $t = 30^0$, angeführt.)

Trotz diesem Resultat behält die Formel (7) ihre volle Bedeutung. Falls wir das Gesetz, laut

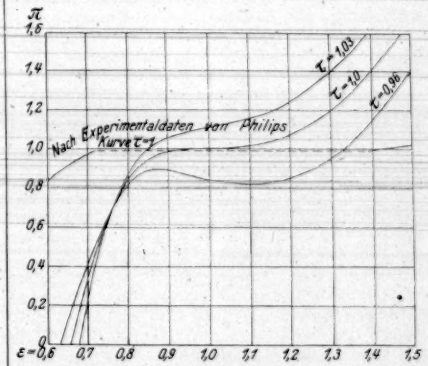


Fig. 6.

welchem sich die Größe b ändert, kennen würden, würde sich aus der Formel (7) eine quantitative Ähnlichkeit ergeben. Daher bietet unsere Formel (7) ein gutes Mittel zur Prüfung der auf theoretischem Wege erhaltenen Formeln für die Größe b und daher kann sie zur Erklärung der richtigen Zustandsgleichungsform dienen, weil eben die Größe b in unserer Gleichung unabhängig von der Form der Funktion ist, durch welche der innere Druck bestimmt wird.

Wie wir schon gesehen haben, können wir b nicht als Konstante annehmen, weil wir in solchem Falle keine quantitative Ähnlichkeit mit dem Versuch bekommen. Ich habe den Versuch gemacht, auf solche Weise die für b funktionelle Abhängigkeit von Temperatur und Volumen festzustellen.

Vor allem habe ich den Reinganumschen Ausdruck (siehe oben) geprüft. Setzen wir in der Formel (7) den Reinganumschen Ausdruck für b ein, so bekommen wir

$$\eta = 2410{,}8\, M^{1/2} T^{1/2} d \cdot \frac{1}{\frac{C}{ke^{\frac{C}{T}}}}\left(1 + \frac{ke^{\frac{C}{T}}}{v}\right)^2.$$

1) Siehe Lehrbuch der phys. Chemie Prof. Dr. K. Jellinek Bd. II, S. 260. Stuttgart 1915.

2) Diese im Lehrbuch der phys. Chemie Prof. Dr. K. Jellinek Bd. I, S. 595 (Ausg. 1914) angegebenen Kurven sind auf graphischem Wege vergrößert.

Bei konstanter Temperatur ergibt das

$$\eta = c \cdot \left(1 + \frac{e}{v}\right)^2,$$

wo c und e konstant sind.

Die Formel ergibt mit den Versuchsisothermen eine gute Übereinstimmung in demjenigen ihrer Teile, welcher noch nicht allzu verdichteten Zuständen entspricht. Ganz anders wird es, wenn wir zu höher verdichtetem Stoffe übergehen, in diesem Falle wird die Differenz zwischen Versuchen und Theorie sehr groß.

Das führte mich auf den Gedanken, daß bei Ableitung der Funktion $v - b$ Reinganum, ungeachtet seines allgemein richtigen Ableitungsverfahrens, einen Fehler zugelassen hat, welcher bei verdünnten Gasen von geringem Einfluß ist, eine große Rolle aber bei größerer Verdichtung spielt.

Betrachten wir jetzt, wie Reinganum die Wahrscheinlichkeit der Annäherung des gegebenen molekulären Paares bestimmt, d. h. daß der Abstand ihrer Zentren gleich oder kleiner als $d + d\varrho$ sein wird. Er erklärt diese Frage auf folgende Weise: Wenn wir um jedes Molekül zwei Kugelflächen mit Halbmessern d und $d + d\varrho$ beschreiben, dann werden alle Moleküle, deren Zentren sich in dem auf solche Weise erlangten Volumen befinden, so nahe sein, daß $d < \varrho < d + d\varrho$ ist.

Damit kann man einverstanden sein; weiter aber vermutet er, daß das Zentrum des gegebenen Moleküls sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit im beliebigen Teile des Volumens befinden kann. Daraus schließt er, daß die Wahrscheinlichkeit, daß das Molekül sich in dem von diesen Sphären gebildeten Volumen befindet, gleich sein wird

$$4\frac{\pi d^2 N}{v} d\varrho.$$

Hier liegt schon ein Fehler vor. Das Zentrum des Moleküls kann sich nicht im beliebigen Punkte des Volumens befinden. Stellen wir uns vor, daß alle Moleküle unbeweglich sind und nur eines beweglich ist. Dann ist klar, daß das Zentrum dieses beweglichen Moleküls sich in einem beliebigen Punkte des Volumens befinden kann, mit Ausnahme des Volumens der um jedes der unbeweglichen Moleküle umschriebenen Sphären mit einem Durchmesser von $2d$; dieses Volumen ist

$$8\frac{\pi d^3}{6} N.$$

Dann ist die Reinganumsche Wahrscheinlichkeit

$$\frac{4\pi d^2 N\, d\varrho}{v - 8\frac{\pi d^3 N}{6}}.$$

Bei dieser Verbesserung ergibt die Reinganumsche Formel für $v - b$

$$v - b = \frac{v}{1 + \frac{4\pi d^3}{6} N \cdot \frac{C}{v - 8\frac{\pi d^3}{6} N} e^{\frac{C}{T}}}.$$

Oder, nennt man das Eigenvolumen der Gasmoleküle $\frac{N\pi d^3}{6} = \Omega$,

so erhalten wir

$$v - b = \frac{v}{1 + \frac{4\Omega}{v - 8\Omega} \cdot \frac{C}{e^T}}. \qquad (10)$$

Die Richtigkeit dieser Verbesserung findet auch in theoretischer Hinsicht Bekräftigung, wenn wir in dieser Formel annehmen, daß $C = 0$, d. h., daß das Gas keine Anziehungskräfte besitzt, dann erhalten wir:

$$v - b = \frac{(v - 8\Omega)\, v}{v - 4\Omega}.$$

Dieser Ausdruck ist von L. Boltzmann[1]) in seiner Ableitung der Zustandsgleichung gegeben, obgleich sein Ableitungsverfahren sich von dem Reinganumschen unterscheidet.

Die Prüfung der Formel (10) an dem Versuchsmaterial mit Hilfe der Formel (7) ergibt genügend gute Resultate, so daß man wohl sagen kann, daß die gegebene Formel der Wirklichkeit am nächsten ist. Aus den Formeln (10) und (7) erhalten wir:

$$\eta = 2410{,}8\, M^{1/3} T^{1/3} d \cdot \frac{v - 8\Omega}{4\Omega \cdot v} \cdot e^{-\frac{C}{T}} \left(1 + \frac{4\Omega}{v - 8\Omega} \cdot \frac{C}{e^T}\right)^2; \qquad (11a)$$

bei $v = \infty$ ergibt diese Formel

$$\eta_\infty = \frac{2410{,}8\, M^{1/3} T^{1/3} d}{4\Omega} \cdot e^{-\frac{C}{T}}$$

daraus

$$\eta = \eta_\infty \cdot \frac{v - 8\Omega}{v} \left(1 + \frac{4\Omega e^{\frac{C}{T}}}{v - 8\Omega}\right)^2.$$

Nennen wir $8\Omega = B$, ebenfalls $4\Omega e^{\frac{C}{T}} = \Pi$, so erhalten wir

$$\eta = \eta_\infty \cdot \frac{v - B}{v} \left(1 + \frac{\Pi}{v - B}\right)^2. \qquad (11b)$$

Die Versuchsisothermen von Phillips müßten mit dieser Formel übereinstimmen.

1) Siehe Lehrbuch der phys. Chemie Prof. Dr. K. Jellinek Bd. I, S. 370 (Ausg. 1914).

Bei meinen Berechnungen habe ich die Volumina Amagats teils aus den Tabellen von Landolt-Börnstein, teils aus dem Artikel A. Wohls über die Zustandsgleichung (Zeitschr. f. phys. Chemie 1914) genommen.

Für die Berechnung der Größen B und Π habe ich die 30° C entsprechende Isotherme von Phillips genommen

Außer

$$\eta_{\infty}^{30^\circ} = 1{,}46 \cdot 10^{-4} \qquad v = \infty$$

ist genommen

$$\eta_{74\ \mathrm{At}}^{30^\circ} = 4{,}89 \cdot 10^{-4} \qquad v = 0{,}00296$$

und

$$\eta_{100\ \mathrm{At}}^{30^\circ} = 7{,}14 \cdot 10^{-4} \qquad v = 0{,}00255$$

(als Volumeneinheit ist hier das Volumen bei 0° C und 760 mm Druck gewählt, wobei zur Feststellung der Größe B in absolutem Maße das Gewicht von 1 cm³ Kohlensäure unter normalen Umständen nach Landolt-Börnstein zu 0,0019768 gr. angenommen ist).

Nach diesen drei Punkten berechnen wir:

$$B = 0{,}00193 \qquad \Pi = A\ 3{,}3355732\ .$$

Diese Konstanten erlauben den Durchmesser des Moleküls und die Avogadrosche Zahl festzustellen:

$$d_{CO_2} = \eta_{\infty} \cdot \frac{1}{2410{,}8} \cdot \frac{1}{M^{1/2} T^{1/2}} \cdot \frac{\Pi M}{0{,}0019768}$$

$$= \underline{\underline{2{,}5 \cdot 10^{-8}}}\ \mathrm{cm}\ .$$

Weil aber

$$B = 8_{\Omega} = 8 \frac{\pi d^3}{6} N,$$

so ist

$$N = \frac{0{,}00193 \cdot 44}{0{,}0019768} \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{6}{\pi d^3} = \underline{\underline{6{,}35 \cdot 10^{23}}}\ .$$

Diese Zahlen entsprechen recht genau den nach anderen Methoden erhaltenen Zahlen.

Außerdem erlaubt die Größe Π die Reinganumsche Konstante C zu bestimmen.

Weil

$$\Pi = \frac{B}{2} e^{\frac{C}{T}},$$

so ist

$$C = T \cdot \frac{lg \frac{2\Pi}{B}}{0{,}4343} = 303{,}09 \cdot \frac{lg\,\Pi - lg \frac{B}{2}}{0{,}4343} = \underline{\underline{245}}\ .$$

Nach Breitenbach[1]) ist die Sutherlandsche Konstante 239,7; wie bekannt, gleicht die Reinganumsche Konstante fast der Konstante von Sutherland, so daß unsere Zahl sehr nahe der Wirklichkeit kommt.

1) Siehe Lehrbuch der phys. Chemie Prof. Dr. K. Jellinek Bd. I, S. 305 (Ausg. 1914).

Mit Hilfe der nächstfolgenden Tabelle können wir die Übereinstimmung der erhaltenen Kurven mit den Versuchskurven (Fig. 7) vergleichen.

Isotherme 30°.

Druck (Atm.)	50	70	71	72	74	75	100
$\eta \cdot 10^4$ Exp.	1,73	2,28	4,33	4,53	4,89	5,04	7,14
$\eta \cdot 10^4$ Berechnet	1,74	2,19	4,15	4,47	4,88	5,02	7,15

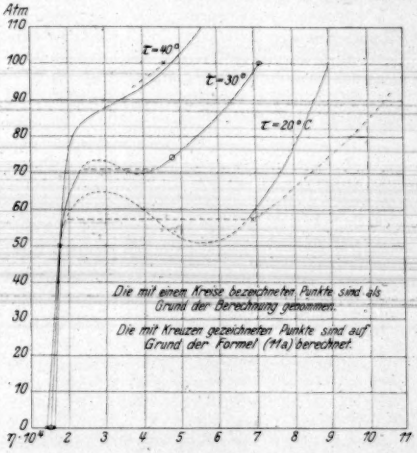


Fig. 7.

Bei Übergang zu anderen Temperaturen, müssen wir zuerst η_{∞} und Π berechnen.

Nehmen wir die äußersten experimentellen Isotherme von 40° und 20°.

Zur Vergleichung berechnen wir nur die äußersten Punkte dieser Kurven.

Isotherme 40°.

Aus den schon bekannten $C = 245$; $B = 0{,}00193$ erhält man

$$\Pi = \frac{0{,}00193}{2} \cdot e^{\frac{245}{313{,}09}} = A\ 3{,}3243609$$

$$\eta_{\infty}^{ber} = 1{,}524 \cdot 10^{-4} \qquad \eta_{\infty}^{exp} = 1{,}54 \cdot 10^{-4}$$

$$\eta_{100\ \mathrm{At}}^{ber} = 4{,}54 \cdot 10^{-4} \qquad \eta_{100\ \mathrm{At}}^{exp} = 4{,}76 \cdot 10^{-4}$$

Ebenfalls berechnen wir für 20°.

Isotherme 20°.

$$\Pi = \frac{0{,}00193}{2} \cdot e^{\frac{245}{293{,}09}} = A\ 3{,}3475505$$

$$\eta_{\infty}^{ber} = 1{,}39 \cdot 10^{-4} \qquad \eta_{\infty}^{exp} = 1{,}38 \cdot 10^{-4}$$

$$\eta_{100\ \mathrm{At}}^{ber} = 11{,}33 \cdot 10^{-4} \qquad \eta_{100\ \mathrm{At}}^{exp} = 9{,}0 \cdot 10^{-4}$$

Für den Punkt, bei welchem die Flüssigkeit in Gas übergeht, ist

$$\eta_{l_k}^{\text{ber}} = 6{,}89 \cdot 10^{-4} \qquad \eta_{l_k}^{\text{exp}} = 6{,}76 \cdot 10^{-4}.$$

Diese Isotherme zeigt beim Druck von 100 Atm. eine bedeutende Abweichung von der Versuchsisotherme. Unsere Formel gilt aber nur für Dämpfe und kann nicht vollkommen genau für Flüssigkeiten sein.

Wir können die Größe B nur so lange als Konst. ansehen, als $v - B$ nicht allzu klein wird, weil B nach einem uns bis jetzt unbekannten Gesetze abnimmt und bei Annäherung zum Erstarrungspunkte ungefähr 2Ω gleichen muß. Ebenfalls muß die Größe Π, die von Ω abhängt, abnehmen. Damit wird die unvollkommene Übereinstimmung unserer Berechnung erklärt.

Es wäre von Interesse auf obengegebene Weise die Druck-Reibungskoeffizient-Isothermen der verschiedenen Stoffe zu verfolgen[1]), und ich hoffe demnächst darauf zurückzukommen.

Zum Schluß muß ich bemerken, daß es nötig wäre, auf Grund der in dieser Arbeit entwickelten Prinzipien die Formeln des Diffusions-Koeffizienten zu bearbeiten.

Reval 1928.

1) Um unsere Methode bei der Berechnung der Avogadroschen Zahl anzuwenden, müssen nur die dem Gas entsprechenden Teile der Kurven benutzt werden.

(Eingegangen 26. Mai 1928.)

Der Hall-Effekt in der Versuchsanordnung von Corbino.

Von W. W. Sleator, z. Zt. in München.

Im Zusammenhang mit der neuen Arbeit von Sommerfeld (Zeitschr. f. Phys. **47**, 1, 1928) über die Elektronentheorie der Metalleitung dürfte es von Interesse sein, die Experimente von Corbino[1]) theoretisch zu untersuchen, in denen er eine radiale stromdurchflossene Scheibe der Wirkung eines zur Scheibe senkrechten magnetischen Feldes aussetzte. In solch einer Scheibe tritt eine Stromkomponente längs konzentrischer Kreise auf, deren Mittelpunkt in der Scheibenmitte liegt, d. h. in Richtung von Linien gleichen Potentials; den gesamten Strom kann man durch seine Induktionswirkung messen. Wir wollen uns die Frage stellen, ob bei dieser Anordnung ein anderer Wert für die Hallkonstante herauskommt als für die gewöhnliche Anordnung der rechteckigen Platte, einmal wenn wir die klassische und zweitens wenn wir die Fermische Statistik verwenden.

Adams (Phil. Mag. **27**, 224, 1914) integriert nach dem Vorgang von Corbino die Bewegungsgleichungen in Polarkoordinaten und verwendet wie Drude Mittelwerte der Elektronengeschwindigkeit. Er findet für den Strom, der durch einen beliebigen radialen Querschnitt der Scheibe (z. B. $A\,B$, siehe Fig.) hindurch geht:

$$I_r = -\frac{He\,T I_r}{4\pi m} \log \frac{r_2}{r_1}, \tag{1}$$

wo I_r die radiale Stromstärke ist. T ist gleich l/v, wo l die mittlere freie Weglänge und v eine mittlere Geschwindigkeit; T bedeutet also die mittlere „freie Zeit" zwischen zwei Zusammenstößen. e ist die Ladung und m die Masse eines Elektrons. Für den spezifischen Widerstand findet er den Drudeschen Wert

$$\varrho = \frac{1}{e^2 T N} \frac{2m}{}, \tag{2}$$

wo N die Zahl der Elektronen pro Volumeinheit vorstellt, die an der Leitung teilnehmen.

Gewöhnlich definiert man die Hallkonstante durch die Gleichung

$$\Phi_y = \frac{RHI_x}{d}. \tag{3}$$

Hier bedeuten Φ_y die Potentialdifferenz in der Querrichtung für eine rechteckige Platte, die in der Längsrichtung vom Strom I_x durchflossen wird, H das magnetische Feld, und d die Dicke der Platte. Wenn wir jetzt zur Hallspannung in der Scheibe übergehen, die wir als Integral längs eines Kreises vom Linienelement ds auffassen, so gilt:

$$\begin{aligned} \Phi_\varphi &= -\int E_\varphi\, ds = -\int J_\varphi \varrho\, ds \\ &= -2\pi r J_\varphi \varrho\,. \end{aligned} \tag{4}$$

Definieren wir jetzt die Hallkonstante im Corbino-Effekt, analog zur Gleichung (3), also durch

$$\Phi_\varphi = \frac{RHI_r}{d}, \tag{5}$$

so ergibt sich

$$J_\varphi = -\frac{RHI_r}{2\pi r \varrho d}$$

und der Gesamtstrom wird

$$\left.\begin{aligned} I_\varphi &= \int_{r_1}^{r_2} J_\varphi\, d\tau \\ &= -\frac{RHI_r}{2\pi\varrho} \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r} \\ &= \frac{-RHI_r}{2\pi\varrho} \log \frac{r_2}{r_1}. \end{aligned}\right| \tag{6}$$

1) Physik. Zeitschr. **12**, 561, 1911. Im Anschluß an theoretische Betrachtungen von Boltzmann für die kreisförmige Platte hat bereits von Ettingshausen diesbezügliche Versuche gemacht. Vgl. Boltzmann, Ges. Werke III, Abh. 76 und 77.

Wir vergleichen diesen Wert mit dem Adamsschen Resultat (1) für J_φ, setzen ϱ ein, nach Gleichung (2) und erhalten

$$R = \frac{1}{eN} \tag{7}$$

Das ist der Wert der Hallkonstante, den man gewöhnlich für die rechteckige Platte angibt.

Prof. Sommerfeld findet für den Fall der Fermischen Geschwindigkeitsverteilung denselben Wert $\frac{1}{eN}$, während die Maxwellsche Verteilung nach Gans (Ann. d. Phys. **20**, 293, 1906) den Wert $\frac{3\pi}{8}\frac{1}{eN}$ ergab. Die zwei letzten Resultate leitet man aus den Gleichungen (69) in Sommerfelds Arbeit ab; sie lauten

$$\left.\begin{aligned} J_x &= \frac{4\pi}{3}\frac{e^2 m^2 G}{h^3}(F_x K_2 + u F_y K_1) \\ J_y &= \frac{4\pi}{3}\frac{e^2 m^2 G}{h^3}(F_y K_2 - u F_x K_1). \end{aligned}\right\} \tag{69}$$

Hierbei stellen F_x und F_y die elektrischen Feldstärken in der rechteckigen Platte dar; in μ kommt das magnetische Feld vor. K_1 und K_2 sind Integrale, welche die Geschwindigkeitsverteilung enthalten.

Eine direkte Transformation auf Polarkoordinaten r und φ in den Gleichungen (69) gibt unmittelbar die entsprechenden Beziehungen für den Cobrino-Effekt, wenn man die Komponenten des Feldes nach r und φ mit F_r und F_φ bezeichnet und in den entstehenden Gleichungen F_φ gleich Null setzt. Wir haben, mit der Abkürzung $\beta = \frac{4\pi}{3}\frac{e^2 m^2 G}{h^3}$,

$$\begin{aligned} J_x &= J_r\cos\varphi - J_\varphi\sin\varphi \\ &= \beta\{(F_r\cos\varphi - F_\varphi\sin\varphi)K_2 \\ &\quad + u(F_r\sin\varphi + F_\varphi\cos\varphi)K_1\} \end{aligned} \tag{8}$$

$$\begin{aligned} J_y &= J_r\sin\varphi - J_\varphi\cos\varphi \\ &= \beta\{(F_r\sin\varphi + F_\varphi\cos\varphi)K_2 \\ &\quad - u(F_r\cos\varphi - F_\varphi\sin\varphi)K_1\} \end{aligned} \tag{9}$$

oder, weil ja F_φ gleich Null sein soll:

$$\begin{aligned} J_x &= J_r\cos\varphi - J_\varphi\sin\varphi \\ &= \beta\{F_r K_2\cos + u F_r K_1\sin\varphi\} \end{aligned} \tag{10}$$

$$\begin{aligned} J_y &= J_r\sin\varphi - J_\varphi\cos\varphi \\ &= \beta\{F_r K_2\sin\varphi - u F_r K_1\cos\varphi\}. \end{aligned} \tag{11}$$

Deshalb, durch Addieren oder Subtrahieren

$$J_r = \beta F_r K_2 \tag{12}$$

$$J_\varphi = -\beta F_r u K_1. \tag{13}$$

Also:

$$\frac{J_\varphi}{J_r} = -u\frac{K_1}{K_2}. \tag{14}$$

Definieren wir anderseits ein elektrisches Gegenfeld, dessen negatives Integral die Hallspannung geben soll, nämlich, für σ = Leitfähigkeit,

$$F'_\varphi = -\frac{J_\varphi}{\sigma}; \tag{15}$$

dann gilt

$$F'_\varphi = +J_r\frac{u}{\sigma}\frac{K_1}{K_2}, \tag{16}$$

und das stimmt mit Gleichung (70) bei Sommerfeld überein. Die Gleichung, die für den Fall der Kreisscheibe zur Bestimmung der Hallkonstante führt, ist also genau dieselbe wie für die rechteckige Platte.

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Sommerfeld und Herrn Dr. Bechert für Anleitung und Förderung beim Studium dieser Frage meinen besten Dank aussprechen.

(Eingegangen 6. Juli 1928.)

BESPRECHUNGEN.

F. Auerbach und W. Hort, Handbuch der physikalischen und technischen Mechanik. I. Band, 1. Lieferung. Gr. 8°. IX u. 306 S. mit 120 Fig. Leipzig, J. A. Barth. 1927. Subskriptionspreis M. 24.—. — III. Band. Gr. 8°. IX u. 468 S. Mit 198 Fig. Subskriptionspreis M. 32.—, geb. M. 34.50. Einzelpreis M. 40.—, geb. M. 42.50.

Wenn man die bisher erschienenen Teile der drei in statu nascendi befindlichen deutschen physikalischen Handbücher betrachtet, so mag man vielleicht bedauern, daß es seinerzeit den Bemühungen vieler Einsichtigen nicht gelungen ist, die Riesenarbeit, welche in diese drei Werke unabhängig voneinander hineingesteckt werden muß, auf gemeinsamer Grundlage aufzubauen. Denn zweifellos war die Zeit für ein solches Unternehmen denkbar günstig: der rasche Aufstieg der Naturwissenschaften im ersten Viertel dieses Jahrhunderts, die kaum mehr zu übersehende Fülle der gesicherten Forschungsergebnisse, das völlige Veralten der früheren Darstellungen — das alles forderte gebieterisch die Schaffung eines neuen physikalischen Handbuches. Es hat aber natürlich keinen Zweck, nun nachträglich ein Klage-

lied darüber anzustimmen, daß wir statt eines Handbuches deren mindestens drei auf einmal beschert erhalten. Glücklicherweise sind die drei Unternehmungen von Anfang an, dank der verschieden gerichteten Einstellung ihrer Herausgeber und der verschiedenartigen Zusammensetzung ihrer Mitarbeiterlisten, so verschiedene Wege gegangen, daß sie sich trotz der vielen unvermeidlichen Überdeckungen doch im großen ganzen gegenseitig ergänzen. Es läge nahe, die drei in Konkurrenz stehenden Werke gegeneinander abzuwerten; aber abgesehen davon, daß mir als Mitwirkendem ein solches Werturteil zwar mir zu bilden, nicht aber auszusprechen erlaubt wäre, bin ich der Meinung, daß man Werke dieser Art und dieses Umfanges nicht schlechtweg mit einer Zensurnote einander gegenüberstellen kann, nicht einmal dann, wenn sie dereinst einmal vollständig fertig vorliegen werden. Im Gegensatz zu den Handbüchern früherer Zeiten sind unsere modernen Handbücher leider eigentlich nur noch systematisch aneinandergereihte Sammlungen von Monographien. Hat der Redakteur das System und die Mitarbeiter aufgestellt, so wird er die weitere Verantwortung zum größten Teil seinen Mitarbeitern überlassen müssen; nur wenn er über eine volle Beherrschung des Stoffes verfügt und wenn seine Mitarbeiter ein ungewöhnlich hohes Maß von Einsicht besitzen, kann er es wagen, die ihm übergebenen Manuskripte so umzuformen und so aneinander anzupassen, daß ein Werk aus einem Guß, von einheitlichem Charakter und von überall gleicher Höhe entsteht. Von diesem Ideal aber sind, glaube ich, alle unsere heutigen Handbücher noch recht weit entfernt.

Das Handbuch der physikalischen und technischen Mechanik, herausgegeben von F. Auerbach und W. Hort, ist entstanden als dritte Auflage der beiden die Mechanik behandelnden Bände des Winkelmannschen Handbuches der Physik und soll künftig sieben Bände umfassen. Es war sicherlich ein guter Gedanke, neben der physikalischen die technische Mechanik einzubeziehen; wie günstig sich dieser Gedanke auswirken wird, ersieht man aus der stark mit Ingenieuren durchsetzten Mitarbeiterliste und auch schon aus den bisher erschienenen Lieferungen. Das vorläufige Inhaltsverzeichnis zeigt, daß die beiden Herausgeber sich bemühen, ein Werk zu schaffen, dem sich an Umfang und Reichhaltigkeit kein anderes auf diesem Gebiet an die Seite stellen darf. Es bleibt abzuwarten, wie sich die Durchführung dieses wahrhaft großen Programmes gestaltet: ob es gelingt, die große Linie festzuhalten, welche die Mechanik heute als die geschlossenste physikalische Wissenschaft kennzeichnet.

Die erste Lieferung des ersten Bandes umfaßt die Grundbegriffe, die Meßtechnik und die Potentialtheorie. Im ersten Abschnitt behandelt F. Auerbach das System der Grundbegriffe in ähnlicher Weise wie schon in der früheren Auflage. Ich gestehe offen, daß ich mit vielen Ausführungen dieses Abschnittes nicht einverstanden bin; aber ich gebe zu, daß man über nichts so uferlos debattieren könnte, wie gerade über die Grundbegriffe. Ich greife daher nur einige Einzelheiten heraus, über die mir die Debatte abgeschlossen erscheint. Wenn (S. 13) aus der früheren Auflage die Behauptung übernommen wird, daß über die Polhöhenschwankungen näheres noch nicht endgültig festgestellt sei, so ist hier doch daran zu erinnern, daß diese Untersuchungen nachgerade zu den genauesten in der ganzen Astronomie gehören. Darf man (S. 40) von der Gravitationskraft heute noch sagen (wie 1908), daß alle Bemühungen, sie als Nahewirkungskraft nachzuweisen, gescheitert seien? Gegen die Ausführungen über die Begriffe Vektor und Tensor (S. 58: „Ein fahrender Eisenbahnzug ist ein Vektor, das Gleis, auf dem er fährt, das aber auch in der umgekehrten Richtung befahren werden kann, ein Tensor") muß jeder Fachmann Einspruch erheben; und es geht auch nicht an, wenn der Verfasser sich in einer Fußnote darauf beruft, daß seine Tensordefinition nur die ursprüngliche Fassung dieses Begriffes wiedergebe, die sich in neuerer Zeit wesentlich verschoben habe. Vektoren und Tensoren in der heutigen Fassung sind so fundamentale Begriffe der rationellen Mechanik geworden, daß ich mir nicht vorstellen kann, wie man sie aus einem modernen Handbuch der Mechanik verbannen könnte. Die vielverbreitete, aber unrichtige Definition der Entropie $S = \int dQ/T$ (S. 75) gehört trotz der klaren Darstellungen bei M. Planck u. a. zu den unausrottbarsten Mißverständnissen der ganzen Physik; auf keinen Fall aber durfte gesagt werden (S. 75): „Die Entropie existiert nur für streng umkehrbare Prozesse."

Die folgenden Abschnitte über die Meßtechnik der mechanischen Größen von W. Block sind eine stark modernisierende und auf den doppelten Umfang erweiternde Umarbeitung der entsprechenden Abschnitte aus der früheren Auflage. Hier sind vor allem die wichtigsten Methoden der technischen Grob- und Feinmessungen hinzugefügt, ohne die auch der Physiker heute nicht mehr auskommen kann. Diese Abschnitte sind mit großer Sachkenntnis geschrieben. Es ist nur schade, daß der Verlag mit dem alten Brauch nicht gebrochen hat, von der Außenansicht solcher Meßinstrumente Klischees abzudrucken, aus denen der Leser eigentlich nichts ersehen kann (z. B. Fig. 58, 63, 65 usw.). Viel instruktiver wirken die guten schematischen Schnittzeichnungen (Fig. 25 usw.). Ein Versehen ist S. 253 zu berichtigen, wo 1 kW-Stde = 367 mkg gesetzt wird.

Der letzte Abschnitt dieser Lieferung über die Potentialtheorie von A. Korn ist eine Darstellung in klassischem Gewande. Wenn ich gegenüber diesem Abschnitt einen Wunsch äußern darf, so wäre es der, daß in einer späteren Auflage auch diejenigen neueren praktischen Methoden mitbehandelt würden, die für die numerische Lösung der Probleme so wichtig geworden sind.

Der fertig vorliegende Band III behandelt die Elastizitätstheorie und beginnt mit einem Abschnitt über die allgemeine, d. h. mathematische Elastizitätstheorie von A. Korn. Dieser Abschnitt schließt sich eng an die Potentialtheorie des ersten Bandes an und ist in seiner Art sehr wertvoll. Was ich nur wieder vermisse, sind die praktischen Methoden: Minimalprinzipe, Ritzsches Verfahren usw. (vgl. erst S. 160). Im übrigen leidet der Abschnitt ohne Schuld des Verfassers sehr darunter, daß die zahlreichen Verweisungen durch ein Versehen der Redaktion völlig sinnlos geworden sind.

Der zweite Abschnitt über Zug und Druck von F. Auerbach ist im wesentlichen aus der früheren Auflage übernommen, mit Ergänzungen hinsichtlich der neueren Literatur. Die Darstellung der Knickung ist nicht ganz vollständig, es fehlen die Untersuchungen von v. Kármán u. a.

Im dritten Abschnitt behandelt J. W. Geckeler die Biegung von Stäben, Platten und Schalen in sehr klarer Weise und von modernem Standpunkt aus; auch die wichtigsten Näherungslösungen sind berücksichtigt. In einem Nachtrag hierzu folgt eine Darstellung der Kirchhoffschen kinetischen Analogie von F. Auerbach; die hier nicht erwähnten Fälle der Biegungskippung und der Drillungsknickung sind wohl im folgenden Band zu erwarten.

Der vierte Abschnitt über Scherung und Drillung von F. Auerbach enthält vor allem eine gute Darstellung der Theorie von de Saint-Venant. Statt Kraftschraube wird (S. 236) das Wort „Bohr" oder „Korkzieherkraftsystem" vorgeschlagen! Die gelegentlich benützten Vektorbezeichnungen sind ein wenig durcheinander geworfen: S. 209 steht Grad und Quirl neben div, S. 293 wird grad und quirl geschrieben.

Der fünfte Abschnitt behandelt die Elastizität der Kristalle, der sechste die elastischen Schwingungen und Wellen, beide von F. Auerbach und beide im wesentlichen aus der früheren Auflage übernommen.

Neu hinzugekommen ist der siebente Abschnitt über Erdbeben und Erdbebenwellen von B. Gutenberg. Dieser Abschnitt gibt, soweit ich das beurteilen kann, einen guten Überblick über das Gebiet und geht nicht weiter ins einzelne, als es den Physiker interessieren mag.

Der achte Abschnitt, wieder von F. Auerbach, über den Stoß ist abgesehen von einigen Zusätzen ziemlich wörtlich der früheren Auflage entnommen; leider sind auch die Druckfehler und Ungenauigkeiten mit übernommen (z. B. besonders störend in Ziffer 12 die fortwährenden Verwechslungen zwischen den Buchstaben a und l und die falsche Stellung der Fig. 178c).

In einem letzten Abschnitt wird auf nur 6 Seiten einiges über Wärmeausdehnung, Schmelzen, Verdampfen, spez. Wärme und Wärmeleitung mitgeteilt. Es ist schade, daß an Stelle dieses hier als Fremdkörper wirkenden Abschnittes, von dem man fast den Eindruck hat, als hätte er den letzten Bogen ausfüllen sollen, nicht lieber ein umfangreicheres Sachregister angelegt worden ist. Ein gutes Sachverzeichnis ist für ein Handbuch, das doch hauptsächlich als Nachschlagewerk dient, ein Erfordernis allerersten Ranges. Stichproben zeigen, daß man viele in diesem Bande behandelten Begriffe, z. B. die Airysche Spannungsfunktion, im Sachregister vergeblich sucht. Jeder Leser würde es dankbar begrüßen, wenn in den späteren Bänden größte Sorgfalt auf die Herstellung des Sachverzeichnisses verwendet würde. Denn die Inhaltsfülle eines solchen Werkes, mag man viel oder wenig im einzelnen daran auszusetzen haben, darf nicht brach liegen bleiben.

R. Grammel.

F. Auerbach und W. Hort, Handbuch der physikalischen und technischen Mechanik. V. Bd. 1. Lieferung. Gr. 8°. IX und 472 S. Mit 231 Fig. Leipzig, J. A. Barth. 1927. Subskriptionspreis M. 36.—.

Der Eindruck, den der Leser aus den früheren Lieferungen des Auerbach-Hortschen Handbuches der Mechanik gewonnen hat[1]), wird durch die erste Lieferung des fünften Bandes im wesentlichen bestätigt. Dieser Band ist der Physik der Flüssigkeiten gewidmet, welche schon in der zweiten Auflage zu den erfreulichsten Stücken des Winkelmannschen Handbuches gehörte.

Von den elf Abschnitten der vorliegenden Lieferung sind sieben zu einem erheblichen Teil aus der alten Auflage übernommen, selbstverständlich mit Hinzufügung derjenigen Ergänzungen, die der Fortschritt der Wissenschaft seitdem nötig gemacht hat.

1) Vgl. vorhergehende Besprechung (S. 585).

Diese wieder von F. Auerbach bearbeiteten Abschnitte umfassen die allgemeinen Eigenschaften der Flüssigkeiten, die Hydrostatik, die (klassische) Hydrodynamik, die Wirbel- und die Wellenbewegung, den Ausfluß und die Strahlbildung. Als besonders schön gelungen darf man hierunter bezeichnen die Berichte über flüssige Kristalle, über die Gleichgewichtsfiguren rotierender gravitierender Flüssigkeiten und über die Theorie der Wellen; diejenigen Teile der modernen Hydrodynamik, die ihre Hauptrolle insbesondere in der Aerodynamik spielen und die der Leser hier vielleicht vermissen könnte, werden ihm in anderen Teilen des Handbuches versprochen. Es wäre kleinlich, die große Leistung, die in diesen Abschnitten steckt, durch eine Aufzählung der Unebenheiten herabzusetzen, über die man beim Lesen stolpert; ich greife daher nur einige wenige von grundsätzlicher Bedeutung heraus: am meisten tut mir weh, daß auch in diesem Band die Vektorrechnung als adäquateste Sprache der Hydrodynamik nicht gesprochen wird; an manchen Stellen könnte durch folgerichtige Benützung der Hyperbelfunktionen eine weitere typographische Vereinfachung erreicht werden (doch schreibe man lieber nicht, wie S. 153, Ar Coj statt Ar Cof!); die interessanten strengen Lösungen der Grundgleichungen der zähen Flüssigkeiten (von Hamel u. a.) habe ich nirgends finden können.

Ganz neu hinzugekommen ist ein Abschnitt über die Turbulenz, worin H. Lorenz seine bekannten Arbeiten über diesen Gegenstand zusammenfassend darstellt. Dieser Abschnitt ist eine kleine Monographie für sich. Das Turbulenzproblem, noch immer die Crux der rationellen Hydromechanik, wird hier von einer völlig neuen Seite angepackt; und wenn die Lorenzsche Theorie, aus der u. a. die kritische Reynoldssche Zahl mit verblüffender Genauigkeit folgt, unter den Hydrodynamikern bis jetzt wohl auch nur wenig Verständnis gefunden hat, so darf sie doch Anspruch darauf machen, außerordentlich originell zu sein.

Neu ist ebenso der folgende Abschnitt über die Theorie der Meeresströmungen von V. W. Ekman. Die Grundlagen und Ergebnisse dieser jungen, von V. Bjerknes, F. Nansen und dem Verfasser geschaffenen Wissenschaft werden sehr kritisch und vorsichtig dargelegt. Auch dieser Abschnitt bildet innerhalb des Bandes eine Monographie ganz für sich, die auch ein Außenstehender mit Genuß lesen kann.

Der letzte Abschnitt der Lieferung handelt von der Reibung der Flüssigkeiten. Er ist aus dem entsprechenden Abschnitt von L. Graetz in der früheren Auflage hervorgegangen, aber von L. Graetz und K. Stöckl völlig umgearbeitet und so auf den neuesten Stand gebracht worden. Ein kleiner Anhang von W. R. Hess über die Viskosität des Blutes beschließt die erste Lieferung des fünften Bandes, über den ein endgültiges Urteil erst nach Erscheinen der zweiten Lieferung möglich sein wird. R. Grammel.

M. Planck, Einführung in die theoretische Physik. IV. Bd., Einführung in die theoretische Optik. Gr. 8°. VI u. 184. S. Mit 24 Fig. Leipzig, S. Hirzel. 1927. M. 6. —, geb. M. 7.50.

Der vorliegende 4. Band der Planckschen Lehrbücher ist als Fortsetzung der Elektrizitätslehre gedacht, es werden darum die Maxwellschen Gleichungen an die Spitze gestellt und der elektromagnetische Standpunkt konsequent durchgeführt. Die

Gesetze der Reflexion und Brechung, die Fresnelschen Formeln, die Verhältnisse bei Totalreflexion erscheinen gleich zu Anfang als Folgen der Grenzbedingungen der Maxwellschen Gleichungen.

Die Auswahl des Stoffes erfolgte nach dem Gesichtspunkt, nur das prinzipiell Wesentliche in großen Zusammenhängen darzustellen. Es wird darum aus dem Gebiet der Interferenzerscheinungen nur das Problem der planparallelen Platte und die Newtonschen Ringe behandelt, auch die geometrische Optik, die Theorie der optischen Abbildung nur in ihren Grundzügen entwickelt, während z. B. Kohärenz und Inkohärenz, die Analyse des Lichtes nach spektraler Zusammensetzung und Polarisationsverhältnissen von verschiedenen Seiten her eindringlich beleuchtet wird. Auch die Beugungserscheinungen sind ausführlich berücksichtigt. Als Beispiel für eine Fresnelsche Beugungserscheinung wird der Fall des unendlich ausgedehnten geradlinig begrenzten ebenen Schirmes in allen Einzelheiten durchgesprochen, rechteckiger Spalt und Gitter folgen als Beispiele für den Fraunhoferschen Fall.

Ein eigener ausführlicher Abschnitt ist der Kristalloptik gewidmet. Für einen souveränen Beherrscher der mathematischen Methode erschließt sich ja hier ganz besonders die dankbare Aufgabe, die Stärke des deduktiven Verfahrens zu zeigen und eine große Fülle von Einzeltatsachen an Hand von einfachen, eleganten Rechnungen als direkte Folge der allgemeinen zusammenfassenden Prinzipien hinzustellen, die wie kaum sonst wo in der Physik so vorbehaltlos bis in ihre letzten Konsequenzen auszuschöpfen sind.

Der letzte Teil des Buches ist der klassischen (mit quasielastisch gebundenen Ladungen operierenden) Dispersionstheorie gewidmet, wobei die Lorentzsche Mittelwertsbildung in geschickter Weise umgangen wird und so die makroskopischen Feldgleichungen unmittelbar in Anwendung kommen können. Das letzte, abschließende Kapitel, behandelnd die Optik inhomogener Körper, gibt dem Verf. Gelegenheit, auf die Hamiltonsche Analogie zwischen Mechanik und Optik einzugehen und die modernen Ideen von de Broglie und Schrödinger in überaus klarer Weise in ihren Grundzügen zu skizzieren.

Obwohl als „Einführung" betitelt, dürfte das Buch für einen wirklichen Anfänger, falls seine Begabung nicht vorwiegend mathematischer Art ist, durch seine abstrakte Tendenz manche Schwierigkeiten bereiten, insbesondere auch durch die Knappheit jener Kapitel, die für den Bau der abbildenden und der spektroskopischen Instrumente von Wichtigkeit sind. Mit um so größerer Freude wird es der reife Student zur Hand nehmen, der bereits ein einführendes Kolleg gehört hat und nun das Gelernte in großen Linien übersehen will. Ganz besonders aber wird der Dozent selbst mannigfache Anregungen aus dem Buche schöpfen, auch wenn er selbst z. T. andere didaktische Wege verfolgt oder verfolgen muß.

Es wäre ein Irrtum, im Fehlen irgendwelcher numerischer Angaben und Beispiele (die ja manchmal das Verständnis sehr erleichtern), im Nichteingehen auf experimentelle oder instrumentelle Anordnungen einen Mangel der Planckschen Lehrbücher zu erblicken. Es liegt im Grundcharakter des Verf., daß ihm die Darstellung der objektiven Verhältnisse in ihren prinzipiellen Zusammenhängen so sehr am Herzen liegt, daß demgegenüber alles rein vom Zufall Bedingte, alles rein Menschliche, selbst wenn es sich um die Hilfsmittel der reinen Erkenntnis handelt, ins Unsichtbare zurücktreten muß. Dieser Zug gibt den Planckschen Büchern ein eigenes Gepräge — sie bedeuten weit mehr als die kompendiöse Behandlung dieses oder jenes Gebietes der theoretischen Physik, sie sind gleichzeitig gewissermaßen Marksteine einer bestimmten physikalischen Weltanschauung. Gerade in einer Zeit, die ihrem ganzen Wesen nach so stark positivistisch gefärbt ist, daß die aktuelle Unzulänglichkeit menschlicher Erkenntnis zur virtuellen gestempelt und bis in die letzten Prinzipien der Naturanschauung hineingetragen wird, dürften die Werke von Planck als Dokumente einer objektiv-realistischen Naturbetrachtung ein gesundes Gegengewicht bedeuten und so manchen vor einseitigen Übertreibungen zurückhalten. Die stille Begeisterung, die sich hinter der kühlen Sachlichkeit verbirgt, die Freude am Erkennen um ihrer selbst willen — was naturgemäß die Zuversicht an der Möglichkeit des Erkennens, auch der prinzipiellen, voraussetzen muß —, wird die Schönheit der „klassischen" Betrachtungen auch in einer Zeit hochhalten, die die großen Synthesen als noch verfrüht von sich weisen muß.

Lanczos.

Handbuch der Physik, herausgegeben von H. Geiger u. K. Scheel.

Bd. 22: Elektronen, Atome, Moleküle. Redigiert von H. Geiger. 4°. VII u. 568 S. Mit 148 Abb. Berlin, J. Springer. 1926. Geh. RM. 42.—, geb. RM. 44.70.

Bd. 24: Negative und positive Strahlen. Zusammenhängende Materie. Redigiert von H. Geiger. Gr. 8°. XI u. 604 S. Mit 374 Abb. Berlin, J. Springer. 1928. Geh. RM. 49.50, geb. RM. 51.60.

Da sich die in diesen beiden Bänden des Handbuches der Physik behandelten Themen zum großen Teil eng berühren und sogar ineinander übergreifen, dürfte eine zusammenfassende Besprechung gerechtfertigt sein. Der Titel des 24. Bandes gibt bereits ein fast richtiges Bild des Inhalts der in ihm vereinigten Abschnitte. Denn es handelt sich hier im wesentlichen um die Besprechung der Vorgänge beim Durchgang von Elektronen, von Kanalstrahlen und von α-Strahlen durch Materie einerseits und des Aufbaus der festen Materie andererseits. Aus diesem Rahmen fällt nur heraus ein Kapitel über Atombau und Chemie, das besser in den Band 22 gepaßt hätte. Nicht so gut gewählt ist der Titel dieses Bandes. Denn es finden sich hier zwar die Eigenschaften der Elektronen, der Atomkerne und der Moleküle besprochen, der Bau der Atome jedoch mußte aus verständlichen Gründen an anderer Stelle, nämlich in dem Band 23 über Quanten behandelt werden, das Kapitel über die Ionen in Gasen gehört unbedingt zu der Elektrizitätsbewegung in Gasen (Bd. 14) und auch das Kapitel über Radioaktivität würde man wohl kaum unter dem Titel „Elektronen, Atome und Moleküle" suchen. Doch dies nur, um die Orientierung zu erleichtern; der reiche Inhalt der beiden Bände, bearbeitet von vorzüglichen Kennern der einzelnen Gebiete, ist auch hier durchwegs dem derzeitigen Stand der Forschung angepaßt und wird seinen Teil beitragen zu der berechtigten Wertschätzung des Gesamtwerkes.

In Band 22 gibt zunächst Gerlach eine Darstellung der Eigenschaften (Ladung und Masse) der Elektronen oder besser gesagt der experimentellen Methoden zur Untersuchung dieser Größen und der erzielten Ergebnisse; die Folgerungen Ehrenhafts

werden abgelehnt. In die Physik des Atomkerns haben sich im nächsten Kapitel Philipp (Kernladung, Kernmasse), Hahn (Das α-Teilchen als Heliumkern), Meitner (Kernstruktur) und Pettersson gemeinsam mit Kirsch (Atomzertrümmerung) geteilt. Auch das folgende Kapitel über Radioaktivität ist von mehreren Forschern bearbeitet worden; Bothe hat hier den Abschnitt über den radioaktiven Zerfall im allgemeinen übernommen, St. Meyer den über die radioaktiven Stoffe und Hahn hat zwei Abschnitte über die Grenzgebiete zur Chemie und Geologie hin verfaßt. Das nächste Kapitel über die Ionen in Gasen rührt her von Przibram und behandelt die Eigenschaften und die Kinetik der Ionen einschließlich der Theorien. Eine vorzügliche und in solcher Vollständigkeit und systematischen Disposition zum erstenmal versuchte und deshalb sehr wertvolle Darstellung unserer Kenntnisse über den Bau der Moleküle haben dann Herzfeld und Grimm gegeben und den Schluß des Bandes bildet ein Kapitel über das periodische System der Elemente von Paneth.

Anschließend an den Beitrag von Herzfeld und Grimm sei aus dem 24. Band zuerst das letzte, von Grimm bearbeitete Kapitel genannt, in dem mit großer Ausführlichkeit Atombau und Chemie (Atomchemie) behandelt wird. Es berührt sich der Inhalt dieses Beitrags natürlich vielfach mit dem des erstgenannten, beide ergänzen sich zu einem vollständigen Bild unserer Kenntnisse vom Wesen des Molekülbaus und haben in sehr geschickter Form die mehr physikalischen bzw. chemischen Gesichtspunkte jeweils in den Vordergrund gestellt. Über den Durchgang von korpuskularen Strahlen durch Materie berichten zuerst Bothe hinsichtlich der Elektronen, dann Geiger hinsichtlich der α-Strahlen und in einem zwischengeschalteten Kapitel Rüchardt gemeinsam mit Baerwald hinsichtlich der Kanalstrahlen. Die sympathische, von Bothe gewählte Art der Darstellung, in der Theorie und Experiment beide zu ihrem Recht kommen, dürfte die bestmögliche sein zur Führung nicht nur durch die experimentelle Literatur, sondern auch durch das Gewirr der bekanntlich gerade hier so vielfältigen Nomenklatur. Nicht oder doch nur soweit dies im Zusammenhang unbedingt erforderlich ist, ist die Kinetik der langsamen Elektronen behandelt, die eine andere Betrachtungsweise erfordert und deshalb mit Recht in dem Band 23 über Quanten dargestellt worden ist. Der von Rüchardt und Baerwald ihrem Beitrag vorangestellte Untertitel — Durchgang von Kanalstrahlen durch Materie — wird dem reichen Inhalt wohl nicht ganz gerecht; denn es handelt sich eigentlich um die Darstellung der ganzen Physik der Kanalstrahlen, ihrer so sehr verwickelten Kinetik, der Umladungen, des Dopplereffekts usw. Das von Geiger bearbeitete Kapitel über die α-Strahlen ist im wesentlichen nach der experimentellen Seite hin orientiert und ist deshalb bezüglich der theoretischen Seite der Forschung zum Teil abhängig von dem oben genannten Kapitel von Bothe. Das zweite große Thema das Bandes, der Aufbau der festen Materie, wird zuerst von Ewald nach der strukturphysikalischen Seite hin behandelt, dessen Beitrag zugleich auch die ganze röntgenographische Forschungsmethodik umfaßt. Es wird unterbaut und ergänzt durch ein Kapitel über die theoretischen Grundlagen (Gitterstatik und Dynamik), das Born und Bollnow verfaßt haben und das sich im wesentlichen deckt mit Borns Enzyklopädieartikel. R. Seeliger.

H. Beggerow, Die Erkenntnis der Wirklichkeiten. 8°. XLII u. 544 S. Halle, Max Niemeyer. 1927. Geh. M. 22.—.

Ausgehend von Kant will der Verf. „gemäß dem klaren Stande der naturwissenschaftlichen und ästhetischen Einsichten unserer Zeit den transzendentalen Idealismus fortbilden und eine exaktwissenschaftliche Weltanschauung entwickeln mit dem besonderen Ziel, schließlich den bestimmten Nachweis vom Dasein der absoluten Wirklichkeit zu erbringen“ (Kants „Ding an sich“). — Es könnte leider leicht sein, daß ein Teil der Leser, für die dieses Referat bestimmt ist, sich schon durch jene Problemstellung abgeschreckt fühlt; indessen sei jenen von vornherein gesagt, daß der Verf., selbst aus der Physik hervorgegangen, die Konkretisierung jener abstrakt-philosophischen Gedanken bis zu einer Sphäre durchführt, in der der Fachphysiker durchaus bodenständig ist. So ist der Gegensatz Mach (Sensualistisches Weltbild) — Planck (Physikalisches, aus der Erklärung der sich in der Außenwelt wirklich abspielenden Vorgänge resultierendes Weltbild) programmatisch für das ganze Buch und findet seine Lösung im Nachweis zweier verschiedener, aber gleichberechtigter Wirklichkeiten — beide einander homolog, aber jede von ihnen nur eine besondere empirisch-reale Erscheinungsweise der absoluten Wirklichkeit.

Die Wirklichkeitsentfaltung wird einleitend dargestellt durch fünf Erlebnisbilder: Traum, Landschaft, Musik, Mechanisches Bild des Kosmos, Minkowski-Welt. Abgesehen vom ersten (Fehlen der Objektivität) sind alle Bilder Wirklichkeit. Das Wesen der 2. und 3. liegt in der Form, im Ästhetischen; kausal sind beide wesenlos (Morphische Wirklichkeit). Das aus der Vernunft und Praxis hervorgehende Kausalitätsbedürfnis schafft sich das 4. u. 5. Bild kausaler Wesenhaftigkeit (Hylische Wirklichkeit).

Nach einer eingehenden Behandlung der mathematischen, philosophischen, morphischen und psychischen Erkenntnis folgt das den Physiker am unmittelbarsten angehende Kapitel: „Reflektierte Erfahrung“. Hier wird an der Entwicklung der Physik gezeigt, wie sich die Hylosche Wirklichkeit schrittweise aus der Morphischen Wirklichkeit entwickelt: Zuerst die mechanische Wirklichkeit (Welt als kraftbewegte Materie); sie enthält noch mancherlei rudimentäre, morphische Elemente, findet die Schranke ihrer Entfaltung in der Unmöglichkeit, sich die optischen und elektrischen Erscheinungen restlos einzuordnen und wird durch die „elektronisch-quantische Welt“ abgelöst, die ihrerseits mehr und mehr in eine zuständlich-logische Wirklichkeit (Feldphysik) übergeht.

Alle jene Formen der Wirklichkeit sind gleichwertige, einander homologe Glieder einer polaren Wirklichkeitsreihe: (Psychische W.) — Morph. W. — Mech. W. — Elektronisch-quantische W. — Zuständl.-log. Wirklichkeit

Hylische Wirklichkeit

in der von links nach rechts die Möglichkeit kausalen Verständnisses wächst, die der Formerfassung jedoch abnimmt. Links herrscht vollkommenste Freiheit, rechts strengster Zwang.

Weiterhin wird dann in Fortbildung der Kant-Friesschen Ideenlehre die Erkenntnis des Daseins der absoluten (transzendenten) Wirklichkeit entwickelt, von deren So-sein wir zwar infolge der Schranken unsrer Vernunft keine eigentliche Erkenntnis, wohl aber durch Abstraktion von jenen Grenzen eine gewisse „Mutung“ haben können. Diese darf sich die Welt als Erscheinung des Gedanken

Gottes denken, der sich uns in der akosmistischen Erfahrung der Mystik unmittelbar offenbart. —

Das Buch ist von einem Menschen geschrieben, der sich in der Stille mancherlei feine Gedanken über die Entwicklung der Erkenntnis gemacht hat, und dessen Persönlichkeit in Aufbau und Stil des Werkes in belebender Eigenart zum Ausdruck kommt. Es enthält eine solche Fülle von Einzelbetrachtungen und Gedanken, daß es aus Raumgründen unmöglich ist, eine Kritik der Einzelheiten zu begründen. Man wird mancherlei Bedenken haben gegen die Möglichkeit einer durchgehenden, prinzipiellen Unterscheidung zwischen Morphischer und Hylischer Wirklichkeit. (Wozu gehören z. B. die ultramikroskopischen Teilchen?) Man wird es z. B. auch als schwierige Konstruktion empfinden, wenn der Verf., um die allgemeine Relativitätstheorie mit der a priori gegebenen, euklidischen Struktur des Raumes in Einklang zu bringen, die nicht-euklidischen Geometrien zu „reelloidischen Imaginationen" macht, die sich zwar zum Begreifen der Wirklichkeit eignen, darum aber noch lange keine Wirklichkeit sind. Und noch allgemeiner gesagt: Es werden auch hier nicht alle Einwände gegen den transzendentalen Idealismus widerlegt. Indessen darf man ein solches Werk nicht danach beurteilen, ob es die Wahrheit enthält, sondern lediglich danach, wieviel Wahrheit es enthält. In diesem Sinn aber rechnen wir das Werk zur wertvollen physikalisch-philosophischen Literatur; insbesondere sei es jedem empfohlen, der — gleich dem Verf. — den tiefen Zwiespalt fühlt zwischen der schönen Welt und dem, was die Naturwissenschaft unabweislich fordert. R. Döpel.

Handbuch der Astrophysik. Herausgegeben von G. Eberhard, A. Kohlschütter, H. Ludendorff. Band VI. Das Sternsystem. Zweiter Teil. Bearbeitet von F. C. Henroteau, H. Ludendorff, K. G. Malmquist, F. J. M. Stratton. Gr. 8°. IX und 474 S. Mit 123 Abb. Berlin, J. Springer. 1928. M. 66.—, geb. M. 68.70.

Von dem groß angelegten Handbuch der Astrophysik ist zuerst der letzte Band VI: Das Sternsystem (Zweiter Teil) herausgekommen. Vielleicht ist hier der Platz, einige Worte über das ganze Unternehmen zu sagen. In der Astronomie erscheint zur Zeit eine Fülle populärwissenschaftlicher Literatur, die man zu einem erheblichen Teil als überflüssig bezeichnen kann. Demgegenüber fehlt es fast ganz an modernen Lehrbüchern, so daß das nunmehr erscheinende Handbuch eine wirkliche Lücke auszufüllen vermag.

Man darf den Begriff „Astrophysik" hier allerdings nicht allzu wörtlich nehmen. Eine scharf abgegrenzte Astrophysik gibt es in Wirklichkeit gar nicht. Selbst wenn man sich in der Astrophysik auf die physikalische Beschaffenheit der Himmelskörper beschränken will, bestehen doch im Kosmos so enge Zusammenhänge zwischen diesen Eigenschaften und der räumlichen Anordnung und Bewegung der Körper, daß man immer wieder bei der Behandlung astrophysikalischer Fragen in Gebiete kommt, die man der Astrometrie zuzuordnen pflegt.

Das vorliegende Handbuch faßt nun die Astrophysik keineswegs in der angegebenen engen Weise. Die ersten drei Bände, welche die „Grundlagen der Astrophysik" behandeln, beschränken sich keineswegs auf Strahlung und Thermodynamik, Spektroskopie im weitesten Sinn, praktische Optik und Photometrie, sondern geben auch stellarastronomische Hilfsmittel und ein Kapitel über die Reduktion photographischer Himmelsaufnahmen. Es werden hier also auch rein astronomische Probleme einbezogen. Ebenso gehen die folgenden Bände (Band IV: Das Sonnensystem und Band V: Das Sternsystem, I. Teil) über die rein astrophysikalischen Gebiete hinaus. Sieht man die Inhaltsangabe der einzelnen Bände durch, so ergibt sich als leitender Gedanke bei der Stoffauswahl die Darstellung der Methoden der Astrophysik, sowie die Darlegung der mit diesen Methoden gewonnenen Ergebnisse und deren theoretische Deutung. Eingeschlossen sind hierbei Methoden, die man aus einer gewissen Tradition heraus als astrophysikalische bezeichnet, die aber dem inneren Wesen nach der Astrometrie näherstehen. So liegt der ganze Komplex der photographischen Ortsbestimmung außerhalb der Astrophysik, ebenso wie die Ermittlung von Doppelsternbahnen aus Linienverschiebungen. Die Stoffauswahl ist also zum Teil eine rein äußerliche, und hierdurch kommt es, daß zusammengehörende Gebiete der Astronomie nur teilweise behandelt sind, und doch andererseits wieder, wie schon betont, die Darstellung über den Rahmen der eigentlichen Astrophysik erheblich hinausgeht.

Diese Eigentümlichkeiten der Stoffeinteilung machen sich sofort bei dem ersten Kapitel des erschienenen Bandes: „The radial velocities of the stars" von K. G. Malmquist in Lund als ein gewisser Mangel geltend. Dieses Kapitel beschäftigt sich vor allem mit der Diskussion der beobachteten Radialgeschwindigkeiten. Aber die Gesetzmäßigkeiten der Sternbewegung sind solche der räumlichen Geschwindigkeiten und man kann bei der Diskussion die beobachteten Geschwindigkeiten senkrecht zum Visionsradius nicht ausschließen oder nur nebenbei behandeln, ohne daß die Darstellung darunter leidet. Die folgenden Kapitel: „Die veränderlichen Sterne" von H. Ludendorff in Potsdam und „Novae" von F. J. M. Stratton in Cambridge beziehen sich im wesentlichen auf rein astrophysikalische Fragen, während das vierte Kapitel: „Double and multiple stars" von F. C. Henroteau in Ottawa astronomische und astrophysikalische Ergebnisse gleichmäßig behandelt.

Die vier Kapitel des vorliegenden Bandes, die alle von besonderen Kennern der einzelnen Stoffgebiete bearbeitet sind, haben besonders astronomisches Interesse. Am umfangreichsten sind die Kapitel 1 und 4, die beide neben einer Darstellung der Methoden auch wertvolle statistische Zusammenstellungen bieten. Vor allem gibt H. Ludendorff zum ersten Male eine zusammenfassende Bearbeitung der Eigenschaften der Veränderlichen, die sich auf einer ins Einzelne gehenden Klassifikation dieser Sterne aufbaut. So zeigt schon dieser erste herausgekommene Band des Handbuches, daß ihm eine grundlegende Bedeutung für die Weiterentwicklung wichtiger Zweige der Astronomie zukommt. Es ist nur zu wünschen, daß die übrigen Bände in möglichst rascher Folge erscheinen können. A. Kopff.

H. Reichenbach, Philosophie der Raum-Zeit-Lehre. 8°. VI u. 380 S. Berlin u. Leipzig, Walter de Gruyter & Co. 1928. M. 18.—, geb. M. 20.—.

Der Zeitpunkt, zu welchem diese umfassende und in die Tiefe gehende Behandlung der Grundlagen der Relativitätslehre erscheint, ist außerordentlich günstig, denn wieder konzentriert sich das

Interesse der Physiker auf Fragen von prinzipieller Bedeutung. Zwar liegt der Schauplatz des Ringens jetzt nicht im Gebiete der Relativitätstheorie, sondern der Quantenmechanik, aber dieses Buch von Reichenbach ist so allgemein und prinzipiell gehalten, daß es befähigt ist, Licht und Klarheit in einem weiteren Umkreis zu verschaffen als in dem unmittelbar von ihm behandelten Fragenkomplex der Relativitätstheorie.

Dieser Komplex beschäftigt allerdings nicht mehr in dem Umfange die Gemüter wie noch vor wenigen Jahren, nachdem eine umfangreiche populäre Literatur über die Relativitätstheorie den Hunger vieler, nach Klarheit strebender, zwar vorübergehend gestillt aber sicher nicht auf die Dauer befriedigt hat. Volle Aufklärung ihrer Fragen würden vermutlich viele erst in einem Buche wie dem hier vorliegenden finden. Ein solches Buch konnte aber erst entstehen, nachdem der Kampf um die strittigen Fragen, den die Relativitätstheorie ausgelöst hatte, verraucht und eine gewisse Besinnung und Reifung eingetreten war, so daß der Sieger von einer hohen Warte aus das ganze Feld, um das gerungen worden war, in Ruhe überschauen kann.

Diese allgemeinen Bemerkungen über das Buch von Reichenbach sollen dahin wirken, einen möglichst weiten Kreis zu seiner Lektüre zu veranlassen. Es ist so ausführlich, daß in der Tat fast jeder Gegenstand in ihm zur Sprache kommt, der während der letzten Jahre im Zusammenhang mit den Fragen der Relativitätstheorie zur Diskussion gestanden hat; es ist andrerseits so allgemein und prinzipiell gehalten, daß das Interesse aller befriedigt wird, denen es um das Prinzipielle, ohne genauere Kenntnis der physikalischen Einzelheiten, zu tun ist; es ist schließlich so geistvoll und lebhaft geschrieben, daß man bei seiner Lektüre wieder ganz in den Bann dieses gewaltigen Gedankengebäudes gerät, das Einstein errichtet hat und an dessen Ausbau und philosophischer Begründung Reichenbach hervorragend beteiligt ist.

Er hat den Stoff in drei Abschnitte gegliedert, von denen der erste den Raum, der zweite die Zeit und der dritte ihre Zusammenfassung als Raum-Zeit-Mannigfaltigkeit zur „Welt" behandelt. Mit jedem Abschnitt rückt der behandelte Stoff näher an die physikalischen Geschehnisse, speziell an die Relativitätstheorie, heran.

In der Behandlung des Raumproblems herrschen noch vorwiegend geometrische Betrachtungen vor, doch liegt der Schwerpunkt der Betrachtungen in zwei Punkten, in denen die Verankerung des physikalischen Raumproblems später stattfindet. Es wird erstens mit Schärfe die Bedeutung der Zuordnungsdefinitionen für alle physikalischen Erkenntnisprozesse hervorgehoben und ihr Auftreten in dem vorliegenden Problem der Geometrie des Raumes aufgezeigt, es wird zweitens mit Nachdruck darauf hingewiesen, daß der euklidische Raum weder in metrischer noch topologischer Hinsicht eine Sonderstellung zu beanspruchen hat.

In dem zweiten Abschnitt, der das Zeitproblem behandelt, und in welchem natürlich auch das viel diskutierte Problem der Relativität der Gleichzeitigkeit analysiert wird, ist die Herausschälung des engen Zusammenhanges des Zeitproblems mit der Kausalstruktur der Geschehnisse von Wichtigkeit. Durch diesen unmittelbar bestehenden Zusammenhang erhält die Zeit, als eine der vier Dimensionen der Raum-Zeit-Mannigfaltigkeit, eine Sonderstellung, und Reichenbach klärt in diesem Abschnitt die mannigfachen Mißverständnisse auf, die auch bei vielen Anhängern der Relativitätstheorie bestanden haben, welche vermeinten, daß die Relativitätstheorie, Raum und Zeit zu einer Mannigfaltigkeit zusammenschweiße, in der jede der vier Dimensionen jeder der anderen vollkommen gleichwertig sei.

Im dritten Abschnitt treten dann die Ideen der allgemeinen Relativitätstheorie in den Vordergrund und es findet die wundervolle Erkenntnis Einsteins eine eingehende Würdigung, daß die Geometrie als ein Ausdruck des Gravitationsfeldes aufgefaßt werden kann, sich also aus der Verteilung von Energie und Materie in der Welt bestimmt. Der Sinn der damit gewonnenen Erkenntnis wird noch klarer durch einen Anhang, in welchem die Bemühungen kurz besprochen werden, auch die Elektrizitätslehre in ähnlicher Weise wie die Gravitation in die Geometrie der Welt einzupassen; hier tritt besonders eindrucksvoll das Wesen der Zuordnungsdefinitionen hervor. Rein formal eröffnen sich mancherlei Wege die Elektrizitätserscheinungen geometrisch zu deuten, da in der Wahl einer Zuordnungsdefinition in dem zu dem vorliegenden Zweck verallgemeinertem Raumbegriff noch eine Willkür besteht. Ein Fortschritt in den physikalischen Erkenntnissen der Elektrizität ist damit aber ohne weiteres nicht gewonnen; dies wäre erst der Fall, wenn diese geometrische Deutung zu einer Umgestaltung unserer Elektrizitätslehre führte und uns z. B. zu einem Verständnis des Elektrons verhülfe.

Es ist nicht möglich, im Rahmen einer solchen Besprechung den Inhalt eines so umfassenden und grundlegenden Buches voll im einzelnen und lückenlos zu würdigen. Als einziges habe ich eine Behandlung des kosmologischen Problems, also die Behandlung des topologischen Charakters des dreidimensionalen Raumes als Ganzes in der Relativitätstheorie vermißt. Mir scheinen die Vorstellungen über die Geschlossenheit und Endlichkeit des Raumes, die Einstein entwickelt hat, ein so wesentlicher Teil seiner Theorie, daß sie in dem vorliegenden Buch hätten Platz finden sollen. Doch kann diese geringfügige Beanstandung in keiner Weise das Gesamturteil über das Reichenbachsche Buch beeinträchtigen, das in jeder Hinsicht ein Werk von größter wissenschaftlicher Bedeutung ist und allgemeinstes Interesse in dem Kreise aller Mathematiker, Physiker und Philosophen verdient.

Potsdam. Erwin Freundlich.

E. König, Elastizität und Festigkeitslehre. 8°. XII u. 140 S. Mit 90 Abb. Leipzig J. A. Barth. 1927. M. 10.—, geb. M. 12.—.

Das vorliegende 140 Seiten umfassende Buch gibt einen kurzen und klaren Überblick über die Grundlagen und die wichtigsten Anwendungen der Festigkeitslehre. Im ersten Abschnitt „Mathematische Elastizitätstheorie" werden in üblicher Weise von den Spannungen und Deformationen und dem beide verbindenden Hookeschen Gesetz ausgehend die Grundgleichungen abgeleitet und die Formeln für die Formänderungsarbeit aufgestellt. In Nr. 26 „Potentielle Energie und Formänderungsarbeit" werden deutlich die beiden Minimumsätze, die zur Berechnung statisch unbestimmter Aufgaben dienen, gegenübergestellt; einerseits das Prinzip der virtuellen Verschiebungen, wobei die Formänderungsarbeit als Funktion der Verschiebungen bei fest gegebenen Spannungen dargestellt wird, andererseits das Prinzip von Castigliano, bei dem die Formänderungsarbeit

als Funktion der Spannungen bzw. der äußeren Kräfte bei fest gegebenen Verschiebungen zur Darstellung kommt. Beide Prinzipe sind einander gleichwertig und man kann jedes zur Lösung statisch unbestimmter Aufgaben heranziehen; allerdings wird sich je nach Stellung der Aufgabe bald das eine, bald das andere Prinzip zur Lösung besser eignen. Vom Castiglianoschen Prinzip sind in dem folgenden Abschnitt eine Reihe von Anwendungen gegeben, dagegen habe ich ein Beispiel zum Prinzip der virtuellen Verschiebungen nicht finden können.

Der zweite Abschnitt „Näherungsmethoden und Anwendungen" behandelt in üblicher Weise nacheinander die verschiedenen Arten der Beanspruchung von Stäben auf Zug und Druck, Biegung, Torsion und Knicken. Die Beispiele sind geschickt ausgewählt, nur vermisse ich an manchen Stellen Literaturhinweise auf eingehendere Darstellungen, wie sie in einem Sammelwerk — um ein solches handelt es sich ja in den „Werkkräften", von denen das vorliegende Büchlein einen Teilband darstellt — besonders erwünscht sind. Die Behandlung der Ringe und Scheiben und der Platten schließt den zweiten Abschnitt. Die letzteren kommen sehr kurz. Der Verf. beschränkt sich hier auf das allereinfachste und verweist im übrigen auf die Literatur. Daß die Schalen überhaupt nicht behandelt werden, auch nicht soweit sie sich ohne Eingehen auf die Formänderung rein statisch behandeln lassen (Membranspannungen), scheint mir eine Lücke zu sein. Abgesehen davon ist die Darstellung aber recht gut und von erfreulicher Klarheit.

Es folgt im dritten Abschnitt die „Festigkeitslehre". Darunter versteht der Verfasser die experimentellen Untersuchungen über den Zusammenhang der äußeren Kräfte, Spannungen und Formänderungen bei den verschiedenen Werkstoffen, während er die beiden ersten Abschnitte zur Elastizitätstheorie rechnet. Der Abschnitt vermittelt einen guten Überblick über die verschiedenen Bruchtheorien, geht auch auf die neueren Arbeiten über elastische Hysteresis ein und behandelt schließlich auch den Einfluß der Zeit bei wiederholter Belastung.

Der vierte Abschnitt ist den Anwendungen der Seileckkonstruktion gewidmet. Es wird in bekannter Weise das Seileck zur Konstruktion der Momentenlinie und der elastischen Linie verwendet. Ferner wird die graphische Konstruktion von Flächeninhalten und von Trägheitsmomenten gegeben.

Wenn man von den Lücken, die das Buch aufweist, die aber vielleicht absichtlich mit Rücksicht auf den zur Verfügung gestandenen Raum gelassen worden sind, absieht, so handelt es sich in dem vorliegenden Buch um eine wertvolle, klare Darstellung der Festigkeitslehre, die sich sicher Freunde erwerben wird. L. Föppl.

S. W. Rösch, Über Reflexphotographie. (Abh. d. math.-phys. Kl. d. Sächs. Akad. d. Wiss. XXXIX. Bd. Nr. VI.) 8°. 62 S. Mit 7 Tafeln u. 90 Fig. Leipzig. S. Hirzel. 1926. Geheftet M. 5.50.

Im Rahmen der Arbeit wird Reflexphotographie dahin definiert, daß dabei Licht konstanter Schwingungszahl, von einem leuchtenden Punkt kommend, an einem Objekt derart auf die photographische Schicht reflektiert wird, daß aus dem gewonnenen Bild (das nicht ein getreues Abbild des Reflektors sein soll) auf die räumliche Lage (Richtung) der reflektierenden Flächenelemente geschlossen werden kann. Diese photographische Registrierung der Reflexe ist in der Kristallographie von Vorteil bei der Untersuchung sehr kleiner Objekte, bei sehr flächenreichen Stücken, bei Erscheinungen geätzter und krummflächiger Körper und beim Studium von Oberflächenveränderungen bei physikalischen und chemischen Eingriffen. Nach einer Übersicht über Literatur und Geschichte des bisher wenig bearbeiteten Gegenstandes behandelt der Verf. die mathematischen Grundlagen der räumlichen Anordnung der Reflexstrahlenbüschel und der Projektion auf die Ebene und auf die Zylinderfläche für verschiedene Möglichkeiten der Beleuchtungsrichtung. Im praktischen Teil wird die Apparatur (nach Art des zweikreisigen Goniometers nach V. Goldschmidt) und ihre Justierung beschrieben. Auf genaue Hinweise bezüglich des verwendeten photographischen Materials und der erforderlichen Aufnahmetechnik folgt die Auswertung der Photogramme mit Hilfe der in den Tafeln wiedergegebenen Netze. Auch die möglichen Fehlerquellen und ihre Berücksichtigung werden eingehend gewürdigt, ebenso die Intensitätsbestimmung zwecks Auswertung der Photogramme nach dieser Richtung hin. Zum Schluß wird eine Fülle von Versuchsergebnissen geboten, welche sich auf das Gebiet der Kristallographie (ebenflächige und krummflächige Kristalle), auf bildliche Darstellung komplizierter mathematischer Kurven, auf Experimente physikalischer Natur (z. B. künstlicher Regenbogen), auf technische Untersuchungen (der Oberflächen von Glasstäben und Stahlkugeln) erstrecken. 68 Reflexphotogramme mit dazugehöriger tabellarischer Aufstellung der Ergebnisse belegen die Brauchbarkeit der eingeschlagenen Methode. Die Arbeit muß als sehr eingehend und umfassend bezeichnet werden. Klughardt.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Aachen Dr. Ing. A. Sulfrian für Wirtschaftschemie, an der Universität Rostock Dr. Ferdinand Waibel für Physik.

Ernannt: Der Privatdozent für physikalische Chemie und physikalisch-chemische Technik an der Universität Gießen Dr. Hugo Stintzing zum a. o. Professor daselbst, der Privatdozent Dr. Aeckerlein zum a. o. Professor für Radiumkunde an der Bergakademie in Freiberg, Laborator Dr. E. Hammersten zum Professor der Chemie und Pharmazie am Karolinska Institutet in Stockholm.

Berufen: Der a. o. Professor für theoretische Physik an der Universität Rostock Dr. Friedrich Hund zum ord. Professor für theoretische Physik an der Universität Halle. (Inzwischen Berufung abgelehnt.)

In den Ruhestand: Der ord. Professor der Chemie an der Universität Marburg Geh. Regierungsrat Dr. Karl v. Auwers.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.